Über Additionsverbindungen von Dipyridylium- und anderen Pyridiniumsalzen mit Metallhalogeniden.

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Bayrischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt von

Heinrich Lauritzen

aus Altona

Würzburg 1937

Buchdruckerei Richard Mayr

Referent: Prof. Dr. B. Emmert.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549802_0267

Theoretischer Teil.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung einiger Schwermetallhalogenide hat sich — und zwar zuweilen stark abhängig von der Wahl des Lösungsmitels — gezeigt, daß das experimentell gefundene Molekulargewicht nicht mit dem einfachen übereinstimmt, sondern ein vielfaches desselben (meistens das 2—3 fache) ausmacht. Diese Neigung zur Polymerisation zeigt sich schon bei einigen Halogeniden ein- und zweiwertiger, in erheblich höherem Maße jedoch bei denen dreiwertiger Metalle. Bei Steigerung der Konzentration einer Lösung wächst auch diese Tendenz zur Bildung größerer Moleküle. Es handelt sich in den meisten Fällen wahrscheinlich nicht um einfache Polymerisationsprodukte: Z. B. wandert in einer stark salzsauren, konzentrierten Lösung von Cuprichlorid beim Durchleiten eines elektrischen Stromes ein Teil des Kupfers zur Anode. Dieser Vorgang findet nur darin seine Erklärung, daß das Metall im Anion auftritt, und zwar in Gestalt eines Komplexions $[CuCl_4]''$ und das Cuprichlorid in diesem Falle als Salz dieser Säure aufzufassen ist. Man hat daher zu formulieren: $Cu[CuCl_4]$. Mit wachsender Verdünnung zerfällt dieses Komplexion in $Cu^{\cdot\cdot}$- und Cl'-Ionen, wobei die anfangs braune Farbe der Lösung in Blau umschlägt. Auf eine ähnliche Erscheinung stößt man beim Cadmiumchlorid. Hier hat sich sogar bei verhältnismäßig starker Verdünnung noch erhebliche Komplexbildung nachweisen lassen (in n/10-Lösung noch 80%!). Durch Messungen an galvanischen Ketten zeigt sich, daß wahrscheinlich $[CdJ_3]'$-Ionen vorliegen dürften. Man bezeichnet derartige Verbindungen, wie $Cu[CuCl_4]$ und $Cd[CdJ_3]_2$ als Autokomplexe. Ersetzt man in ihnen das Kation durch ein anderes Metall, so entstehen die sog. Doppelhalogenide: $Na_2[CuCl_4]$, $K[CdJ_3]$, die in sehr großer Zahl und mannigfachen Formen bekannt sind. Jedoch ist die Tendenz zur Komplexbildung bei den meisten Doppelhalogeniden so gering, d. h. das Anion ist in dem Maße sekundär dissoziiert, daß das in Lösung befindliche Salz die Reaktionen seiner Komponenten liefert. In weit höherem Maße sind zur Bildung derartiger Komplexsalze die Cyanide befähigt. In vielen der aus ihnen resultierenden Verbindungen lassen sich die Komponenten nicht mehr gesondert nachweisen, vielmehr gehen sie charakteristische, für das Komplexion spezifische Reaktionen ein, wie z. B. das Kaliumferrocyanid mit Ferrichlorid die Berlinerblaureaktion.

Oft wird durch Komplexbildung die Beständigkeit eines Salzes erhöht, in vielen Fällen sogar seine Existenz in einer bestimmten Wertigkeitsstufe überhaupt erst möglich gemacht. Das höchst unbeständige Aurijodid AuJ_3 bildet mit Natriumjodid das wohldefinierte Salz

$Na[AuJ_4]$; das Cyanid des dreiwertigen Kobalts ist eine unbekannte Verbindung, sehr beständig ist dagegen das Kaliumkobalticyanid $K_3[Co(CN)_6]$. Ebenso existieren die in neuerer Zeit untersuchten und beschriebenen Verbindungen des einwertigen Eisens, Kobalts, Nickels und Mangans nur in Form komplexer Cyanide.

Ein für eine Molekülverbindung sehr wichtiger Faktor ist ihre Zersetzlichkeit durch Wasser. Der Grad derselben ist außer von der Affinität, vor allem bei geringer Stärke derselben, abhängig von dem Verhältnis der Löslichkeit der Komponenten zueinander und zuweilen auch zu der der Komplexverbindung selbst[1]). Ist bei Anwesenheit einer schwer löslichen Komponente die Molekülverbindung leicht löslich, so ist dies immer ein Zeichen von starker Affinität (Beispiel: Kaliumferrocyanid, Kaliummercurijodid). Ist andererseits die Löslichkeit der Komplexverbindung von der Größenordnung der der schwerer löslichen Komponente, so kann dieser Umstand auf die Möglichkeit schwacher Affinitätsverhältnisse schließen lassen. Ein treffliches Beispiel hierfür bietet die Additionsverbindung von Bleijodid und Kaliumjodid: In konzentrierter KJ-Lösung ist das Bleijodid merklich löslich; in der Lösung hat man das Ion $[PbJ_4]''$ nachgewiesen, d. h. also das Komplexsalz $K_2[PbJ_4]$ (oder $PbJ_2 \cdot 2KJ$). Im Bodenkörper dagegen ist eine Verbindung von anderer Zusammensetzung, nämlich $PbJ_2 \cdot KJ$, die beständigste Form. Das feste Bleijodid ist also, selbst in Gegenwart konzentrierter KJ-Lösung, nur sehr schwer imstande, der lösenden Kraft des Wassers entgegen zwei Molekeln KJ zu binden. Durch reines Wasser wird jedoch auch das Komplexsalz $PbJ_2 \cdot KJ$ mit Leichtigkeit zerstört. Die gleichen Verhältnisse liegen bei den Doppelhalogeniden des Silbers vor. Die wenigen bekannten Salze dieses Typs sind, der verschiedenen Löslichkeit der Komponenten entsprechend, durch Wasser äußerst leicht zersetzlich; so wird z. B. die durch Auflösen von Silberchlorid in konzentrierter Salzsäure entstehende Verbindung $H[AgCl_2]$ schon durch Verdünnen mit Wasser in HCl und AgCl gespalten. Silberjodid ist bekanntlich in warmer, konzentrierter KJ-Lösung ziemlich leicht löslich, beim Erkalten kristallisieren die beiden Verbindung $AgJ \cdot KJ$ und $AgJ \cdot 2KJ$ aus, die jedoch nur in Gegenwart einer hohen Jodionen-Konzentration beständig sind, durch Wasser daher augenblicklich zerlegt werden.

Jedoch bilden die anorganischen Halogenide nicht nur untereinander, sondern auch mit organischen Komponenten derartige Doppelhalogenide, wie z. B. mit substituierten Ammonium-, Sulfonium- und Phosphoniumsalzen. Eine große Reihe solcher Verbindungen haben R. L. Datta[2]) und Mitarbeiter beschrieben, z. B.:

---

1) Siehe weiter unten Seite 8.

2) C 1913 I 2021; C 1913 II 1281, 1371; C 1914 I 143; C 1921 I 26.

Tetraäthylammonium-Bleijodid	$3N(C_2H_5)_4J \cdot 2PbJ_2$
Pyridinsilberbromid	$C_5H_5NHBr \cdot AgBr$
Chinolinwismutbromid	$2C_9H_7NHBr \cdot BiBr_3$
Triäthylsulfonium-Cuprojodid	$S(C_2H_5)_3J \cdot CuJ$

Ich werde auf die Arbeiten dieses Forschers noch einmal später zurückkommen.

Die Festigkeit und Beständigkeit einer anorganisch-organischen Molekülverbindung ist unter anderem in hohem Maße abhängig von der Additionsfähigkeit der organischen Komponente, wobei Substituenten zuweilen von Einfluß sind. Bei den von Emmert und Stawitz[3]) beschriebenen Dipyridyliumsalzen war ein überaus vielseitiges Additionsvermögen aufgefallen; diese Autoren wiesen schon auf die Fähigkeit einiger dieser Salze zur Bildung von allerdings nicht sehr beständigen Hydraten hin. Weiterhin wurde durch die Arbeiten von Emmert und Roh[4]), sowie Emmert und Schneider[5]) eine große Anzahl von Additionsverbindungen von Dipyridyliumsalzen mit organischen Komponenten untersucht, wodurch dargelegt wurde,daß sie imstande sind, mit ein- und mehrwertigen aromatischen Aminen, Phenolen und Carbonsäuren Molekülverbindungen mannigfaltiger Art einzugehen, z. B.

Dipyridyl-Dibrombenzylat · 4 Anilin,
Dipyridyl-Dibrombenzylat · 4p-Phenylendiamin,
Dipyridyl-Dibromisoamylat · 6 Diphenylamin,
Dipyridyl-Dibrombenzylat · 2ß-Naphtol,
Dipyridyl-Dichlorbenzylat · 1 Hydrochinon,
Dipyridyl-Dibrombenzylat · 2 Essigsäure.

Roh deutete auch schon auf das Vermögen von Dipyridyl-Dibrombenzylat hin, mit anorganischen Halogeniden, wie Zinnchlorid, Cupri- und Cuprobromid, Quecksilberchlorid usw. Doppelsalze zu bilden.

Nun war es Emmert bei seinen früheren Untersuchungen bereits aufgefallen, daß bei der Jodbestimmung in Dipyridyl-Dijodmethylat mit Silbernitrat anfangs statt des zu erwartenden gelben Niederschlags von Silberjodid ein solcher von orangener Farbe auftrat, die erst bei einem Überschuß von Silbernitrat in die gelbe des AgJ umschlug. Offenbar war hier eine Addition von Dipyridyliumsalz an das Silberjodid vor sich gegangen, bei der sehr verschiedenen Löslichkeit der beiden Komponenten eine recht verwunderliche Tatsache. Es zeigte sich weiterhin, daß nicht nur bei Versuchen mit Dipyridyl-Dijodmethylat, sondern auch mit anderen Dipyridyliumsalzen eine ähnliche

3) B 56, 83.
4) B 58, 503.
5) B 64, 950.

Erscheinung auftrat, und daß außer dem Silberjodid noch weitere wenig lösliche Schwermetallhalogenide Additionsverbindungen eingehen, was bereits durch die stets dabei auftretende Farbveränderung erkenntlich war.

Im folgenden soll eine Reihe der oben erwähnten Molekülverbindungen von Schwermetallhalogeniden mit Dipyridyliumsalzen beschrieben und in Bezug auf ihre Zusammensetzung, Farbe und Beständigkeit miteinander verglichen und, auf die gleichen Eigenschaften zurückgreifend, ihnen eine Anzahl von Komplexverbindungen anderer heterozyklischer quartärer Ammoniumsalze gegenübergestellt werden. Zunächst seien die Verbindungen des erstgenannten Typs in einer Tabelle zusammengefaßt:

Verbindung	Farbe
1. Dipyridyl-Dijodmethylat · 2AgJ	rotorange
2. Dipyridyl-Dijodmethylat · 4PbJ_2	braunstichig-rotorange
3. Dipyridyl-Dijodmethylat · 2CuJ	braunschwarz
4. Dipyridyl-Dijodbenzylat · 2AgJ	braunstichig-rotorange
5. Dipyridyl-Dijodbenzylat · 4PbJ_2	braunstichig-rotorange
6. Dipyridyl-Dijodbenzylat · 4CuJ	braunschwarz
7. Dipyridyl-Dijodphenylat · 3AgJ	dunkelrot
8. Dipyridyl-Dijodphenylat · 2PbJ_2	schwarz, leicht grünstichig
9. Dipyridyl-Dijodphenylat · 6CuJ	braunschwarz
10. Dipyridyl-Monojodmethylat · AgJ	leuchtend gelb
11. Dipyridyl-Monojodmethylat · 2PbJ_2	orange
12. Dipyridyl-Monojodmethylat · 2CuJ	dunkelkarminrot
13. Dipyridyl-Dibrombenzylat · 3AgBr	leuchtend gelb
14. Dipyridyl-Dibrombenzylat · 3$PbBr_2$	gelb, leicht orangestichig
15. Dipyridyl-Dibrombenzylat · 2CuBr	schwarzbraun
16. Dipyridyl-Dichlorbenzylat · 2CuCl	tief dunkelbraun

Vom Dipyridyl-Dijodmethylat wurden außerdem noch folgende Verbindungen dargestellt:

17. Dipyridyl-Dijodmethylat · CdJ_2	orange
18. Dipyridyl-Dijodmethylat · 2HgJ_2	leuchtend rot
19. Dipyridyl-Dijodmethylat · ?Hg_2J_2	olivgrün

Was also die Farbe der verschiedenen Salze anbelangt, so weisen diese, wie obige Tabelle zeigt, zumeist die „Mischfarbe“ der Komponenten auf: Blei- und Silberjodid sind gelb, Dipyridyliumjodide hell- bis dunkelrot gefärbt, die entsprechenden Additionverbindungen zeigen eine orangene bis rote Färbung. Ungefähr das gleiche gilt, übertragen auf die weiße bis gelbe Farbtönung der Komponenten, von

den entsprechenden Bromiden, nur daß sich eine leichte Farbvertiefung bemerkbar macht, was der leichte Orangestich der Verbindung Dipyridyl-Dibrombenzylat · $3PbBr_2$ zeigt; denn Bleibromid ist bekanntlich farblos, Dipyridyl-Dibrombenzylat blaßgelb gefärbt. Bei den Additionsverbindungen des ockergelben Dipyridyl-Monojodmethylats tritt eine ähnliche Farbvertiefung auf. Besonders auffällig sind dagegen die Halochromieerscheinungen bei den Kupfersalzen. Sämtliche Molekülverbindungen mit Dihalogeniden, selbst die aus farblosen Komponenten resultierende Verbindung Dipyridyl-Dichlorbenzylat · 2CuCl, weisen eine tief dunkelbraune bis fast schwarze Farbtönung auf, die sich bei dem Salz Dipyridyl-Monojodmethylat · 2CuJ zu karminrot aufhellt. Als einzige Bleiverbindung fällt der Komplex Dipyridyl-Dijodphenylat · $2PbJ_2$ aus der Reihe, der eine schwarze, ein wenig ins Dunkelgrüne schimmernde Färbung zeigt. Ich werde auf die Farbe der Verbindungen bei der Konstitutionserklärung noch einmal zurückkommen.

Zunächst möchte ich nun über die Darstellung der oben genannten Verbindungen einiges erwähnen. Hierzu wurde aus bestimmten Gründen der direkte Weg gewählt, d. h. man bringt das möglichst fein verteilte Schwermetallhalogenid mit einer Lösung des Dipyridyliumsalzes von je nach Art der darzustellenden Verbindung bestimmter Konzentration, von deren Grad noch weiter unten die Rede sein wird, in Berührung und fördert die Anlagerungsreaktion durch kurzes Aufkochen und nachheriges kräftiges Schütteln auf der Schüttelmaschine. (Näheres im experimentellen Teil!) R. L. Datta[6]) verficht in einer Serie von Arbeiten: „Über die indirekte Darstellung von Ammoniumdoppelhalogeniden", in deren Rahmen er eine große Anzahl derartiger Doppelsalze von Platin-, Cadmium-, Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupferhalogeniden mit verschiedenen organischen Komponenten beschreibt, die Ansicht, die indirekte Darstellung wäre die einzig gangbare Methode zur Herstellung von Doppelhalogeniden obengenannten Typs mit sehr schwer löslicher anorganischer Komponente, wie z. B. Silberbromid und Bleijodid. Er stellt beispielsweise die Silberverbindungen ausschließlich durch doppelte Umsetzung von Silbernitrat mit einem großen Überschuß des in Lösung befindlichen organischen Halogenids dar, wobei das intermediär entstehende freie Silberhalogenid sofort die Additionsverbindung eingeht. Datta betont ferner besonders, daß eine Darstellung derartiger Verbindungen auf andere Weise nicht möglich wäre. Diese Auffassung widerspricht, wenigstens bei den Dipyridyliumsalzen, den von mir gemachten Erfahrungen. Wenn auch der Methode bei anderen quartären Ammoniumsalzen kaum Bedenken entgegenzustellen sind, so erweist sie

6) siehe oben, Seite 2.

sich zur Darstellung der von mir untersuchten Verbindungen der Dipyridyliumsalze als unbrauchbar. Bei einer Reihe mit wachsender Konzentration von Dipyridyl-Dijodmethylat durchgeführter Versuche habe ich kein stöchiometrisch einheitliches Produkt der Silberjodid-Molekülverbindung erfassen können, vielmehr schwankte die Zusammensetzung in höchst unregelmäßiger Weise. Diese Tatsache kann darin ihre Erklärung finden, daß durch Vorhandensein besonderer Affinitätsverhältnisse, auf die wir noch später zu sprechen kommen werden, andere Additionsverbindungen als Nebenprodukte entstehen. Beispielsweise wäre eine Anlagerung von Silbernitrat oder -jodid an das durch doppelte Umsetzung von Dipyridyl-Dijodmethylat mit $AgNO_3$ entstehende Dipyridyl-Dimethylnitrat diskutabel, eine Annahme, die unter anderem dadurch ihre Bestätigung findet, daß bei der Behandlung der Substanz mit Devardascher Legierung in alkalischer Lösung ein leichter Ammoniakgeruch wahrnehmbar ist, was auf Anwesenheit von Nitrat schließen läßt. Die Richtigkeit dieser oder einer ähnlichen Annahme wird ferner durch die offensichtliche Verschiedenheit der Farbtönungen der auf indirektem und auf direktem Wege erhaltenen Produkte erhärtet, wie sie wenigstens bei den Silberverbindungen in Erscheinung tritt. Die nach der ersteren Darstellungsweise erhaltene Verbindung weist eine gelborangene Färbung auf, während auf direktem Wege eine solche von rotorangener bis fast roter resultiert. Der an sich berechtigte Einwand, obiger Umstand wäre vielleicht dem verschiedenen Verteilungsgrad der beiden Substanzen zuzuschreiben, findet dadurch seine Erledigung, daß die auf indirektem Wege erhaltene, also heller gefärbte Verbindung durch keine präparative Operation (Kochen, Schütteln, also Überführung in einen dichteren Verteilungsgrad) eine dunklere Farbnuance annimmt, was bei der auf direktem Wege erhaltenen mühelos gelingt. Auch aus rein ökonomischen Erwägungen heraus ist die Methode von D a t t a in unserem Falle zu verwerfen, da bei der doppelten Umsetzung des betreffenden Schwermetallsalzes mit Dipyridyliumhalogenid jeweils immer ein Teil des letzteren für die Anlagerung verloren geht. Um den Anforderundgen auf Reinheit in präparativer und analytischer Hinsicht zu genügen, ist also auf jeden Fall die Darstellung auf direktem Wege zu wählen.

Bevor ich auf die Eigenschaften der untersuchten Dipyridylium-Doppelsalze näher eingehe, ist es zu Vergleichszwecken erforderlich, noch die weiteren Metall-Doppelsalze zusammenzustellen, die zum größeren Teil von mir dargestellt wurden, zum geringeren Teil schon bekannt waren. Es handelt sich um Halogen-Doppelsalze des Chinolinjodmethylats und -Brombenzylats, des Acridin-, sowie des Pikolinjodmethylats:

Verbindung	Farbe
1. Chinolinjodmethylat · AgJ	leuchtend gelb
2. Chinolinjodmethylat · $2PbJ_2$	braungelb
3. Chinolinjodmethylat · CuJ[7])	leuchtend rot
4. Chinolinbrombenzylat · AgBr	blaßgelb
5. Chinolinbrombenzylat · $PbBr_2$	blaßgelb
6. Chinolinbrombenzylat · CuBr	rotorange
7. Acridinjodmethylat · AgJ	tiefrot
8. Acridinjodmethylat · PbJ_2	orange
9. Acridinjodmethylat · 2CuJ	dunkelolivgrün
10. Pikolinjodmethylat · AgJ	farblos
11. Pikolinjodmethylat · PbJ_2	hellgelb
12. Pikolinjodmethylat · 2CuJ	farblos, leicht braunstichig.

Auch hier fällt wieder die starke Farbvertiefung der Cuprodoppelhalogenide ins Auge, besonders bei denen des gelben Chinolinjodmethylats und des fast farblosen -brombenzylats, während sie bei dem des dunkelrot gefärbten Acridinjodmethylats weniger verwunderlich ist. Bei der Molekülverbindung des Pikolinjodmethylats tritt sie schließlich fast ganz zurück, hier macht sich vielmehr nur noch ein kaum sichtbarer Stich ins Bräunliche bemerkbar. Seltsamerweise zeigt die Verbindung Pikolinjodmethylat · AgJ sogar eine Farbaufhellung; trotz der goldgelben anorganischen Komponente ist sie farblos. Die Darstellungsweise dieser Verbindung stößt nicht auf derartige Komplikationen wie die der Dipyridylium-Doppelsalze, vielmehr erweisen sich beide Methoden, die direkte sowie die indirekte, als gangbar.

Vor der Besprechung der Konstitutionsmöglichkeiten der Verbindungen ist es notwendig, noch eine für dieselben überaus wichtige Eigenschaft (insbesondere der Dipyridylium-Doppelhalogenide) näher zu erläutern: nämlich die große Beständigkeit gegen die zersetzende Wirkung des Wassers. Diese müßte in Anbetracht des außerordentlich großen Verhältnisses der Löslichkeiten der beiden Komponenten und ihrer eigenen Schwerlöslichkeit, die jeweils von der Größenordnung der anorganischen, also schwerer löslichen Komponente ist, überaus klein sein. Nach den gemachten Erfahrungen erwies sich diese Annahme jedoch als unrichtig. Schon bei der quantitativen Analyse der Silberdoppelhalogenide zeigte sich, daß die Zersetzung durch Wasser selbst bei erhöhter Temperatur nur sehr schwer vonstatten ging. Um eine Zerstörung zu erreichen, war immer ein mehr oder minder großer Zusatz von Salpetersäure, d. h. also Zersetzung des organischen Halogenids, notwendig, wobei es allerdings zu später noch zu besprechenden Komplikationen kam. Hieraufhin angestellte Versuche führten zu dem erstaunlichen Ergebnis, daß das Dipyridyl-Dijodmethylat selbst noch aus Lösungen von der Konzentration 1 : 1000 durch das Silber-

7) Datta, C 1921 I 27.

jodid „herausgezogen“ wird, was an dem deutlichen Farbumschlag des letzteren von gelb nach orange ersichtlich war. Es zeigte sich weiterhin, daß die Doppelsalze anderer Dipyridylium-Haloide erst in größerem Abstande folgen, und daß vor allen Dingen die der übrigen quartären Ammoniumsalze diese Beständigkeit nicht einmal größenordnungsmäßig erreichen. Es war daher von hohem Interesse, die Größe dieser Stabilität zahlenmäßig zu erfassen und auf diese Weise den Versuch zu machen, an Hand von vergleichenden Gegenüberstellungen der gefundenen Größen auf Affinitätsverhältnisse und Konstitutionsmöglichkeiten Schlüsse zu ziehen. Durch die Arbeiten von Dimroth und seiner Mitarbeiter Bamberger[8]) und Koelliker[9]) ist es gelungen, das Verhalten einer Molekülverbindung gegen die zersetzende Wirkung von Lösungsmitteln in eine gesetzmäßige Form zu kleiden. Die Ableitung sei hier kurz zusammengefaßt:

Denkt man sich eine Molekülverbindung C aus den Komponenten A und B mit einem Lösungsmittel übergossen, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht wird:

$$A + B \rightleftarrows C; \quad \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = K$$

Wählt man statt der Konzentrationen der einzelnen Verbindung ihre Löslichkeiten ([A], [B], und [C]), also die „Sättigungskonzentrationen“, so nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$\frac{\left\{C\right\}}{\left\{A\right\} \cdot \left\{B\right\}} \cdot G = K$$

Dividiert man diese Gleichungen durcheinander, so ergibt sich:

$$\frac{\dfrac{[C]}{\left\{C\right\}}}{\dfrac{[A] \cdot [B]}{\left\{A\right\} \cdot \left\{B\right\}}} = G$$

Dimroth führte zweckmäßigerweise für die Quotienten $\frac{[A]}{\left\{A\right\}}, \frac{[B]}{\left\{B\right\}}$ und $\frac{[C]}{\left\{C\right\}}$ den Begriff des „Sättigungsgrades“ (S_A, S_B und S_C ein, die Gleichung lautet jetzt also:

$$\frac{S_C}{S_A \cdot S_B} = G$$

8) A 438, 67.
9) Kölliker, Dissertation, Würzburg 1924.

oder, nach der Verallgemeinerung von Kölliker übertragen auf eine Verbindung $nA + mB = C$:

$$\frac{S_C}{S_A^n \cdot S_B^m} = G$$

Die „Stabilitätskonstante" G ist, im Gegensatz zur Gleichgewichtskonstanten K, für jedes Lösungsmittel konstant, wie Dimroth auch experimentell einwandfrei nachweisen konnte. G ist als Maß der Additionsfähigkeit anzusehen. Die Zersetzlichkeit einer Molekülverbindung ist abhängig von dem Quotienten der Löslichkeiten der leichter und schwerer löslichen Komponente. Ist dieser kleiner als G, also:

$$\frac{\text{Löslichkeit der leichter löslichen Komponente}}{\text{Löslichkeit der schwerer löslichen Komponente}} < G$$

so ist die Verbindung in dem betreffenden Medium als Bodenkörper stabil, im umgekehrten Falle dagegen wird sie unter Abscheidung der schwerer löslichen Komponente zersetzt. Wegen der gewaltigen Größe des obengenannten Quotienten ist ein Fall erstgenannter Art bei unseren Verbindungen kaum zu erwarten; aber angesichts der schweren Zersetzlichkeit muß die Stabilitätskonstante immerhin eine beachtliche Größe haben. Die Bestimmung von G läßt sich in der Weise durchführen, daß man die Molekülverbindung neben einer ihrer Komponenten als Bodenkörper vorhanden sein läßt, wodurch S_C und S_A (bezw. S_B) gleich 1 werden und sodann in der darüberstehenden Lösung die Konzentration der zweiten Komponente, deren Löslichkeit bekannt sein muß, bestimmt. Es ergibt sich dann die einfache Beziehung:

$$G = 1/S_B ,$$

wenn A Bodenkörper ist, im umgekehrten Falle:

$$G = 1/S_A .$$

Bei den von mir untersuchten Verbindungen muß sich die Stabilitätskonstante nach dieser Methode bestimmen lassen. Als Bodenkörper käme selbstverständlich nur das Schwermetallhalogenid in Frage, da ein Medium, das z. B. AgJ löst, nicht bekannt ist. Nun fragt es sich aber, ob infolge Vorhandenseins besonderer Komplikationen die im Dimrothschen Sinne definierte Größe G in vorliegenden Fällen überhaupt erfaßbar ist. Hiergegen sprechen verschiedene Bedenken:

1. Beide Komponenten sämtlicher Verbindungen stellen binäre, zuweilen sogar recht starke Elektrolyte dar, während in obiger Formel undissoziierte Stoffe vorgesehen sind. Im Falle der anorganischen Komponente scheint diese Schwierigkeit behoben, da bei der angewandten Methode der G-Bestimmung das betreffende Salz immer als Bodenkörper vorhanden ist, d. h. das Löslichkeitsprodukt erreicht wird, und

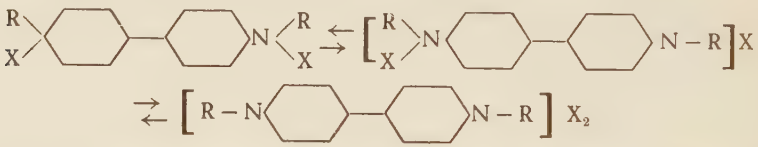
trotz Herabdrückung der Löslichkeit durch Anwesenheit gleichnamiger Halogenionen die Konzentration des undissoziierten Teils als konstant, sein Sättigungsgrad als 1 anzusehen ist.

2. Die Halogenionenkonzentrationsbestimmung durch Messungen an galvanischen Konzentrationsketten und somit Ermittlung des undissoziierten Anteils der organischen Komponente stößt aus zweierlei Gründen auf Schwierigkeiten:

a) Die Dipyridyl-Dihaloide stellen zweizählige Elektrolyte dar und dissoziieren daher stufenweise:

$$(\text{Dip}\cdot)\,X_2 \rightleftarrows (\text{Dip}\cdot)\,X' + X' \rightleftarrows (\text{Dip}\cdot)'' + 2X'$$

b) Die Chinolinium-, Acridinium- und vor allem die Dipyridylium-Halogenide existieren in festem Zustande in Form von „Pseudosalzen", d. h. das Halogen ist in ihnen nicht ionogen gebunden. Diese Pseudoform wird auch in Lösung nicht zerstört, vielmehr bildet sie mit dem jetzt auftretenden echten Salz ein von Konzentration, Temperatur und Art des Lösungsmittels beeinflußtes Gleichgewicht, wobei von Stawitz begründete Tatsachen dafür sprechen, daß auch diese Spaltung stufenweise vor sich geht, indem eine „Halbpseudoform" auftritt:



Bei der Auflösung eines Dipyridylium-Dihalogenids in Wasser stellt sich also folgende Serie von Gleichgewichten ein:

$$(\text{Dip}\,X_2) \rightleftarrows (\text{Dip}\,X)\,X \rightleftarrows (\text{Dip})\,X_2 \rightleftarrows (\text{Dip})\,X + X' \rightleftarrows (\text{Dip})'' + 2X'$$

Die Bestimmung von G stößt hier also auf Schwierigkeiten, da nicht ohne weiteres feststeht, welche der oben aufgeführten Stufen mit dem Schwermetallhalogenid in Gleichgewicht tritt, und ferner die Konzentration jeder einzelnen Stufe durch analytische Methoden nicht erfaßbar ist. Es ist nach vorhergehendem also selbstverständlich, daß der durch Bestimmung von S_B gefundene Wert niemals mit dem theoretischen übereinstimmen kann, sondern naturgemäß erheblich kleiner ausfallen muß. Dimroth hat die G-Bestimmung einer Molekularverbindung mit ionisierender Komponente (Anthracenpikrat) ohne Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation auch im Wasser durchgeführt und nennt den so gefundenen Wert G_W. Ich habe trotz der oben angegebenen Fehlerquellen, deren Beseitigung wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten nur teilweise möglich ist und daher doch nicht zu einem befriedigenden Ziele führen würde, die Stabilitätskonstante jeweils durch Bestimmung von S_B ermittelt. Erstmals näm-

lich beeinflussen die auftretenden Fehler die Werte immer in der gleichen Richtung und dürften bei allen Versuchen wenigstens der Größenordnung nach die gleichen sein. Ferner habe ich nicht die Aufgabe zu lösen, die genauen Werte von G festzulegen, vielmehr sollen uns die gefundenen Zahlen nur zu Vergleichszwecken dienen, und es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, daß wenigstens die die Besonderheit der Dipyridyliumsalze demonstrierende Reihenfolge der gefundenen Größen als richtig zu werten ist. Die G_W-Bestimmungen wurden in der Weise durchgeführt, daß eine wässrige Lösung des betreffenden organischen Halogenids, dessen Löslichkeitsbestimmung vorher erforderlich war, in einem mit eingeschliffenen Glasstopfen versehenen Kolben gefüllt und mit einem großen Überschuß des entsprechenden Schwermetallsalzes im elektrisch geheizten Thermostaten bei 25^0 etwa 24 Stunden heftig geschüttelt wurde. Es ist dann leicht, in einer abpipettierten Probe die Restkonzentration des organischen Haloids und somit S_B analytisch zu ermitteln, wobei sich dann aus der Beziehung $G = 1/S_B$ der Wert für die Beständigkeitskonstante ergibt. Um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, wurde bei allen Versuchen das gleiche Lösungsmittel, nämlich Wasser verwendet. Die Dimrothsche These der Konstanz der Stabilitätskonstante für alle Medien trifft in diesem Falle, für den sie auch garnicht vorgesehen ist, nicht zu, da infolge der verschiedenen dielektrischen Eigenschaften derselben die oben aufgeführten Gleichgewichte (siehe Schema S. 10) z. B. in Alkohol eine starke Verschiebung nach links erfahren würden, und somit der Endwert erheblich wachsen muß. Die wünschenswerte Lösung des Problems, bei allen Versuchen ein das Ergebnis in diesem Sinne beeinflussendes Medium zu benutzen, scheitert leider an dem Umstande, daß die Dipyridylium-Dijodide, die die beständigsten Doppelsalze bilden und daher das stärkste Interesse in Anspruch nehmen, nur in Wasser eine meßbare Löslichkeit aufweisen. Zunächst seien die für die daraufhin untersuchten Verbindungen ermittelten G_W-Werte in einer Tabelle zusammengestellt:

Verbindung	Werte
Dipyridyl-Dijodmethylat · 2AgJ	908,5
„ „ · $4PbJ_2$	445,3
„ „ · 2CuJ	125,4
„ „ · $2HgJ_2$	177,4
„ „ · $?Hg_2J_2$	360,7
„ Monojodmethylat · AgJ	88,42
„ Dijodbenzylat · 2AgJ	34,59
„ Dijodphenylat · 3AgJ	73,01

Verbindung	Werte
„ Dijod-2-4-Dinitrophenylat · ?AgJ	46,57
„ Dibrombenzylat · 3AgBr	33,02
„ Dibrommethylat · ?AgBr	57,64
Chinolinjodmetylat · AgJ	418,2
Chinolinjodmethylat. · CuJ	14,47
Chinolinbrombenzylat · AgBr	9,53
Acridinjodmethylat · AgJ	4,21

Die Tabelle zeigt folgendes: Abgesehen von den weniger wichtigen Doppelhalogenid des Mercurojodids stehen die Silbersalze in Bezug auf Beständigkeit an der Spitze. Ihnen folgen in größerem Abstande die des Bleis, des zweiwertigen Quecksilbers und schließlich des Kupfers[10]). Das Dipyridyldijodmethylat, das zu 170,98 g in 1 l löslich ist, wird also noch aus einer Lösung von der Konzentration 1 : 6000 durch Silberjodid herausabsorbiert! Es ist an dieser Stelle vielleicht am Platze, noch einiges allgemeine über Additionsverbindungen vorauszuschicken:

Sie kommen bekanntlich durch Betätigung von Molekülvalenzen zustande, die je nach dem Grade der dabei auftretenden Elektronenverschiebungen zuweilen sogar „Kovalenzcharakter" annehmen. Die lockersten Molekülverbindungen resultieren durch die wechselseitige Gegenüberstellung der positiven und negativen Pole der Bipole darstellenden Komponenten. Eine Elektronenverschiebung findet hierbei garnicht oder nur in sehr geringem Maße statt. Die Entstehung einer Komplexverbindung hat man sich nun folgendermaßen vorzustellen: Die äußerste Elektronenhülle eines in ionisierter Form vorliegenden Zentralatoms stellt zumeist ein Oktett dar. Das von jedem der Elektronen ausgehende Streufeld kann man sich in je einem Punkte vereinigt denken, der an den Ecken des Würfels liegen möge. An den den Ecken weitest entfernten Stellen, d. h. also den Mittelpunkten der Seitenflächen wird dann die Wirkung dieser negativen Energiezentren selbstverständlich am schwächsten sein; sie nehmen unter dem Einfluß des Kerns wahrscheinlich sogar den Charakter positiver Pole an. Die Zahl derselben ist gleich der Koordinationszahl des Zentralatoms. Nähert sich diesem ein Bipol, so wird dessen negativer Pol durch die positivierten Flächenmitten angezogen. Die Stärke der Anziehung und somit die Festigkeit des Komplexes ist außer vom Durchmesser und der Ladung (Valenz) des Zentralions abhängig von der Polarisierbarkeit der Addenden. Bei besonders festen Komplexen dürften sogar

10) Rätselhaft ist allerdings, daß ein Anlagerungsprodukt von Dipyridyl-Dichlorbenzylat an Silberchlorid nicht zu erfassen war, gegenüber der Existenzmöglichkeit der entsprechenden Cuproverbindung.

Elektronen in die Hülle des Zentralions eingebaut werden, sodaß in gewissem Grade ein Elektronenaustausch stattfindet, und kaum mehr von „Nebenvalenzen“ die Rede sein kann. Man bezeichnet derartige Verbindungen als „Durchdringungskomplexe“. Eine auffällige Tatsache ist, daß bei verschiedenen solcher Komplexe die Gesamtzahl der Elektronen eine Edelgashülle darstellt, wodurch die Stabilität natürlich außerordentlich gesteigert wird. Ein Beispiel für diesen Fall wäre das Kaliumferrocyanid: Da dem Eisen die Ordnungszahl 26 zukommt, besitzt das $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion also 24 Elektronen. Nimmt man an, daß jedes der herantretenden Cyanionen $(\vdots C \vdots N :)'$ dem Zentralion ein Elektronenpaar zur Verfügung stellt, so wächst dessen Hülle auf $24 + 2 \cdot 6 = 36$, was der des Kryptons gleichkäme. Auch beim Kaliummercurijodid dürften derartige Verhältnisse vorliegen: Das Quecksilber besitzt die Ordnungszahl 80, das $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion somit 78 Elektronen. Stellt man sich vor, jedes Jodion $(:\dot{\underset{\cdot\cdot}{J}}:)'$ reihe ein Elektronenpaar in die Hülle des Zentralions ein, so würde dessen effektive Elektronenzahl auf $78 + 2 \cdot 4 = 86$ wachsen, was der Hülle der Emanation entspräche.

Es erhebt sich nun die interessante Frage, ob die Festigkeit der von mir untersuchten Verbindungen vielleicht auf solche oder ähnliche Verhältnisse schließen läßt. Wenn wir zunächst das Analogon zu obengenanntem Komplex, nämlich die Verbindung von Dipyridyl-Dijodmethylat mit Quecksilberjodid, heranziehen, so könnte der Umstand, daß sie auch durch Umsetzung von Dipyridyl-Dijodmethylat mit Kaliummercurijodid entsteht, für Bejahung obengestellter Frage, nämlich das Vorhandensein von $[HgJ_4]''$-Ionen, sprechen. Die Annahme findet aber damit ihre Erledigung, daß die Verbindung nicht die erwartete Zusammensetzung Dipyridyl-Dijodmethylat $\cdot HgJ_2$ hat, sondern daß ihr nach der Analyse vielmehr die Formel Dipyridyl-Dijodmethylat $\cdot 2HgJ_2$ zukommt. Wenn man hiernach die Struktur folgendermaßen deutete:

I. $[HgJ_3]\ \left[CH_3{-}N\langle\bigcirc\rangle{-}\langle\bigcirc\rangle N{-}CH_3\right]\ [HgJ_3]$

würden auf je ein Quecksilberatom nur drei Jodatome fallen, und die Edelgashülle somit nicht erreicht werden. Legen wir obige Konstitutionsformel zugrunde, so ist ihr folgendes entgegenzuhalten:

1. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich, ihre Löslichkeit ist von der Größenordnung der des HgJ_2, was in Anbetracht der Leichtlöslichkeit der Kaliummercurijodide $K_2[HgJ_4]$ und $K[HgJ_3]$ zumindest befremdend ist. Nur in einem großen Überschuß von Dipyridyl-Dijodmethylat ist sie in der Wärme ein wenig löslich und kristallisiert aus dieser Lösung in rhombischen Säulen wieder aus.

2. Bei einer Verbindung von oben dargestelltem Ionenskelett sollte, wie bei $K_2[HgJ_4]$ und $K[HgJ_3]$, nur schwache Färbung zu erwarten

sein, da auch das Dipyridylium-Ion keine Farbtönung aufweist (das Dipyridyl-Dimethylnitrat stellt nämlich eine farblose Substanz dar), während die Farbe des von mir gefundenen Doppelsalzes der des freien Mercurijodids nahekommt.

Diese beiden Gründen sprechen einigermaßen gegen die oben angenommene Formel, für sie spricht die Tatsache, daß aus der oben erwähnten Lösung in überschüssigen Dipyridyliumsalz durch Schwefelwasserstoff kein Quecksilbersulfid gefällt wird, eine Erscheinung, die bei einer stark verdünnten, angesäuerten Lösung von Kaliummercurijodid, die einen Überschuß von KJ enthält, ebenfalls eintritt.

Übertragen wir diese Konstitution einmal in entsprechender Weise auf die übrigen Metallsalze, und wählen als Beispiel zunächst die Verbindung Dipyridyl-Dijodmethylat · 2AgJ, so erhalten wir folgendes Bild:

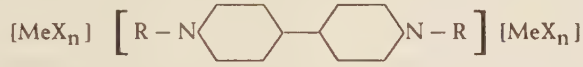
II. $[AgJ_2]$ $[AgJ_2]$

Mit diesem Formelbild ist in Einklang zu bringen, daß die Verbindung auch aus der heißen Lösung von Silberjodid in KJ, in der man mit Sicherheit $[AgJ_2]'$-Ionen nachgewiesen hat, darstellbar ist, und daß ihre Löslichkeit der des $K[AgJ_2]$ wenigstens bei Zimmertemperatur der Größenordnung nach nahekommt; es ist nämlich das Silberjodid, wenn auch nicht in dem Maße wie in KJ-Lösung, in heißer, konzentrierter Dipyridyl-Dijodmethylat-Lösung ein wenig löslich, aus der dann die Verbindung in geringer Menge in Form winziger Nädelchen auskristallisiert. Mit Schwefelwasserstoff entsteht in dieser Lösung eine anfangs leichte, später sich vertiefende Schwarzfärbung, nach längerem Stehen schließlich ein kaum sichtbarer Niederschlag[11]). Dieser Umstand würde der obigen Formel nicht unbedingt widersprechen, wenn man Sekundärdissoziation annimmt.

Führt man die gleichen Versuche mit den entsprechenden Cupro- und Bleiverbindungen durch, so beobachtet man ähnliche, auf die Analogie zu den entsprechenden anorganischen Doppelsalzen, d. h. die Anwesenheit von $[CuX_2]'$- und $[PbX_4]''$-Ionen, hindeutende Erscheinungen. Auch sie sind in überschüssigem Dipyridylium-Halogenid löslich und liefern mit Schwefelwasserstoff die entsprechenden Sulfide. Die Löslichkeit scheint von den Jodiden zu den Chloriden zu steigen, wenigstens fällt die der Verbindung Dipyridyl-Dichlorbenzylat · 2CuCl besonders ins Auge; in kleinen Mengen läßt sie sich sogar aus der Lösung des organischen Halogenids bei entsprechender Wahl der Kon-

11) Ob mit Schwefelammonium Ag_2S gefällt wird, ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, da das Dipyridyl-Dijodmethylat mit $(NH_4)_2S$ ebenfalls einen Niederschlag liefert, der infolge seiner voluminösen Konsistenz eine etwaige Fällung von Ag_2S verdecken würde.

zentration desselben umkristallisieren. Auch ist dieses Salz durch Umsetzung des Dipyridyl-Dichlorbenzylats mit dem Komplex H $[CuCl_2]$ darstellbar. Auffällig ist, daß die Kupfersalze, die ja, wie schon öfters erwähnt, sehr dunkel gefärbt sind, ihrer Lösung in überschüssigem Dipyridyliumsalz keine merkbare Farbvertiefung erteilen, d. h. sie sind in gelöstem Zustande anscheinend nur schwach gefärbt, ein Umstand, der ebenfalls für die obige Konstitution, analog übertragen auf die Kupfersalze, spricht. Für die in Lösung befindlichen Salze ist also folgende Konstitution mit rein ionogener Bindung des Metallhalogen-Komplexes durchaus diskutabel:

III. $[MeX_n]$  $[MeX_n]$

Für den festen Zustand reicht diese Deutung aber nicht mehr aus. Hiergegen spricht zunächst wiederum die Farbe: Weder die Schwermetall-Halogen-Komplexionen $[AgX_2]'$, $[CuX_2]'$ und $[PbX_4]''$ noch das Dipyridylium-Ion sind gefärbt, sodaß den Doppelsalzen für den Fall ionogener Bindung höchstens eine schwache Farbtönung zufallen könnte. Zweitens wird der Sonderstellung der Dipyridylium-Doppelsalze in Bezug auf Stabilität gegenüber denen der anderen quartären Ammoniumsalze in keiner Hinsicht Rechnung getragen. Diese muß vielmehr von starken, durch besondere energetische Verhältnisse bedingten Affinitätskräften hervorgerufen werden. Diese letzteren können betätigt werden:

1. vom Alkylrest,
2. vom Stickstoff und Pyridinkern.

Hierüber lassen sich folgende Betrachtungen anstellen:

ad 1) Der Alkylrest ist auf Zusammensetzung und Stabilität tatsächlich von erheblicher Bedeutung: Bei Ersatz eines der Methylwasserstoffatome durch einen Phenylrest (Übergang von Jodmethylat zu Jodbenzylat) geht die Beständigkeitskonstante des Silber-Doppelhalogenids erheblich zurück, was in der Tatsache seinen Ursprung haben könnte, daß, wie bekannt, die Kohlenstoffbindung durch Kernsubstitution sehr stark in Anspruch genommen wird, und das Atom sodann nur noch wenig Restaffinitäten äußern kann. Auch bei Substitution am Phenylrest ist ein Rückgang der Beständigkeit zu beobachten, wenigstens in folgendem Falle: Der G_W-Wert der Additionsverbindung von Silberjodid und Dipyridyl-Dijodphenylat beträgt 73,01, der der entsprechenden mit Dipyridyl-Dijod-2-4-Dinitrophenylat nur 46,57. Über die Frage, ob die Alkylreste alleinige Ausgangspunkte der Affinitätsbetätigung sind, kann an Hand vergleichender Gegenüberstellungen von G_W-Werten entschieden werden[12]): Sollten sie

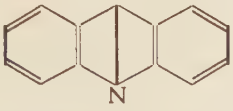
12) Siehe auch Seite 19 unten.

nämlich allein die Valenzkräfte betätigen, so müßten die Stabilitätskonstanten analoger Doppelsalze des Dipyridyliums einerseits und des Chinoliniums andererseits ungefähr das gleiche Verhältnis aufweisen. Z. B. würden sich für diesen Fall die G_W-Werte der Additionsverbindungen von Silberjodid an Dipyridyl-Dijodmethylat und Chinolinjodmethylat annähernd verhalten wie diejenigen der von Silberbromid an Dipyridyl-Dibrombenzylat und Chinolinbrombenzylat. Wie die ermittelten Werte zeigen, ist dies keineswegs der Fall; denn die Beständigkeitskonstante von Chinolinbrombenzylat · AgBr müßte dann den Wert 15,2 annehmen, wurde aber nur zu 9,53 gefunden. Wenn man den Silberverbindungen die des Kupfers in der gleichen Weise gegenüberstellt, wird obige Gleichung noch erheblich weniger erfüllt; der G_W-Wert von Chinolinjodmethylat · CuJ wurde unverhältnismäßig kleiner gefunden.

ad 2) Alle diese Erwägungen rechtfertigen aber in keiner Weise die Sonderstellung der Dipyridyliumsalze, sie würden im gleichen Ausmaße für andere quartäre Ammoniumhalogenide gelten. Vielmehr führen diese Ueberlegungen unwiderruflich zu der Folgerung, daß der Hauptsitz der Affinitätskräfte in den Pyridinkernen zu suchen ist. Ueber die Ursache des Zustandekommens derartig großer Restvalenzkräfte kann nach dem heutigen Stande der Wissenschaft kaum etwas gesagt werden. Wenn man aber bedenkt, daß der Stickstoff im Kern durch eine Doppelbindung gebunden ist, die wohl kaum der Inanspruchnahme von zwei Einzelbindungen gleichkommt, so kann man zu der Schlußfolgerung gelangen, daß er valenzmäßig nicht völlig abgesättigt und daher imstande ist, noch Restvalenzen zu äußern. Da hiernach aber dem Pyridiniumrest die gleichen Eigenschaften zukommen müßten, ist die große Additionsfähigkeit des Dipyridyliumrestes nur durch das „paarweise Zusammenarbeiten" der beiden energetisch gleichwertigen Kerne zu erklären. Die Annahme gewinnt durch die Tatsache an Wahrscheinlichkeit, daß die Beständigkeit des Silberdoppelsalzes des Dipyridyl-Monojodmethylats gegenüber der desjenigen des Dijodmethylats in höchst auffälliger Weise sinkt. Diese Erscheinung könnte dadurch ihre Erklärung finden, daß der Stickstoff im zweiten Kern, da er kein Halogenalkyl bindet, ein anderes Restfeld ausstrahlt, über dessen Größenordnung gegenüber dem des anderen Stickstoffatoms allerdings nichts ausgesagt werden kann, und daher andere Eigenschaften haben muß. Das Dipyridyl-Monojodmethylat dürfte, was Additionsfähigkeit anbelangt, einem γ-substituierten Pyridinderivat (z. B. γ-Phenylpyridin) ungefähr gleichwertig sein.

Rätselhaft bleibt allerdings die immerhin noch ziemlich große Stabilität des Silberdoppelsalzes des Chinolinjodmethylats, die aber nur diesem zukommt; denn die Kupferverbindung ist höchst zersetzlich. Demgegenüber ist wiederum die geringe Beständigkeit des entspre-

chenden Acridiniumsalzes auffällig, sie beträgt kaum den hundertsten Teil derjenigen der obengenannten Verbindung. Dieser Umstand mag der großen „Überlastung" des Pyridinkerns im Acridinmolekül zuzuschreiben sein. Auch wäre diskutabel, dem Acridin folgende Konstitution zu geben:



nach der der Stickstoff, der jetzt drei Einzelbindungen äußert, in höherem Grade abgesättigt ist. Diese Annahme wird dadurch erhärtet, daß auch das Acridinjodmethylat selbst eine ziemlich unbeständige Verbindung darstellt. Andererseits sprechen nach den sonstigen Eigenschaften des Acridins kaum irgendwelche stichhaltigen Argumente für obige Formel.

Nun bliebe noch zu erwägen, in welcher Weise sich die starken Affinitätsbeträge des Dipyridyliumrestes der anorganischen Komponente gegenüber betätigen. Hierfür bestehen verschiedene Möglichkeiten. Zunächst kann man noch einmal die Struktur III in Erwägung ziehen und unter teilweiser Abänderung die Stabilität der Verbindungen so deuten, daß infolge durch die starken Affinitätskräfte bewirkter Verzerrung von Elektronenbahnen innerhalb des anorganischen Komplexes ein der Edelgashülle gleichwertiger oder doch ähnlicher Zustand geschaffen wird. Dies wäre eine Möglichkeit; wahrscheinlicher erscheint mir die, daß die organische Komponente in Form des Pseudo- oder Halbpseudosalzes vorliegt. Letzteres, nämlich die Halbpseudoform, ist bei der Cadmium-Doppelverbindung des Dipyridyl-Dijodmethylats mit ziemlicher Gewißheit anzunehmen:

IV.

Die Annahme findet darin ihre Begründung, daß einerseits ein Analogon zu der anorganischen Verbindung $K[CdJ_3]$ geschaffen ist, andererseits die orangene Färbung dieses Doppelsalzes mit der obigen Struktur sehr gut in Einklang zu bringen ist, da die Halbpseudoform ebenfalls diese Farbtönung aufweist.

Was die übrigen Dipyridylium-Doppelsalze anbelangt, die sämtlich Verbindungen des Typs $nA + mB = C$ darstellen, so sind bei ihnen beide Möglichkeiten diskutabel. Auch hier sind wiederum mehrere Strukturarten zu erwähnen:

1. Das Halogen der anorganischen Komponente ist ionogen abgespalten und koordinativ an den Dipyridyliumrest gebunden, der hierdurch zum Anion wird, während das Metall ein positives Ion bildet, z. B.:

V.

2. Es liegt ein „gemischtes" System vor, indem die organische Komponente in der Halbpseudoform vorhanden ist, während die anorganische zum Teil in der oben beschriebenen Form gebunden wird, zum anderen Teil als Metallhalogenkomplex ein Anion bildet:

VI.

Die unter 1 aufgeführte Strukturmöglichkeit kann sehr wohl erwogen werden. Zunächst sind die Farberscheinungen verständlich; ferner findet auch die wachsende Stabilität in Abhängigkeit vom Halogen in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod ihre Erklärung. Z. B. ist das Doppelsalz Dipyridyl-Dijodbenzylat · 2AgJ noch recht gut beständig, während sich ein Anlagerungsprodukt von Dipyridyl-Dichlorbenzylat an Silberchlorid nicht erfassen ließ. Jedoch ist hiermit keineswegs gesagt, daß das Halogen eigentlicher Träger von Affinitätsbeträgen ist, vielmehr ist sein großer Einfluß auf Stabilität und Existenzmöglichkeit einer Verbindung als Sekundärerscheinung zu werten und mit den verschiedenen Ionenvolumina und der damit verbundenen Polarisierbarkeit der einzelnen Halogene in Zusammenhang zu bringen. Die annähernde Gleichheit der G_W-Werte der Silberdoppelsalze des Dipyridyl-Dijodbenzylats und -Dibrombenzylats ist nicht als Gesetzmäßigkeit, sondern als Zufall zu werten und läßt keineswegs zu der Schlußfolgerung gelangen, die Stabilitätskonstante wäre von der Art des Halogens unabhängig; die Haltlosigkeit einer solchen Annahme wird vor allem dadurch dokumentiert, daß der G_W-Wert der Anlagerungsverbindung von Dipyridyl-Dibrommethylat an Silberbromid dessen Bestimmung zur Kontrolle der obigen Erscheinung durchgeführt wurde, ungleich kleiner ist (nämlich gleich 57,64) als der des Doppelsalzes Dipyridyl-Dijodmethylat · 2AgJ ($G_W = 908{,}5$)!

Bei Annahme von analogem Aufbau sämtlicher Verbindungen müßte zwischen dem festen und dem in Lösung befindlichen Salz ein Gleichgewicht zweier Strukturen vorhanden sein, nämlich der oben gegebenen (Formel V) und der schon früher für den gelösten Zustand befürworteten (Formel II); denn für den Fall, daß eine Substanz der

Formel V allein in Lösung vorhanden wäre, ist das Verhalten der Quecksilberverbindung gegen Schwefelwasserstoff nicht zu verstehen. Da ein derartiger unmittelbarer Übergang kaum zu erwarten ist, gewinnt Formel IV als Zwischenstufe an Wahrscheinlichkeit.

Schließlich wäre auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die Schwermetallhalogenide als undissoziierte Moleküle durch Feldvalenzen gebunden sind. Mit dieser Annahme stünde sowohl die Schwerlöslichkeit als auch die Farbe im Einklang. Auch könnte der gewaltige Unterschied der Beständigkeitskonstanten der Doppelhalogenide des ein- und zweiwertigen Quecksilbers als Argument herangezogen werden, da bekanntlich das Mercurojodmolekül stark bipolarer Natur ist, was sich schon in seiner Neigung zur Polymerisation äußert. Jedoch angesichts der sehr hohen Beständigkeit der Verbindungen, vor allem der des Dijodmethylats, dürften doch wieder Zweifel gegen diese Strukturmöglichkeit aufkommen. Welche der obigen Konstitutionen nun tatsächlich vorhanden ist, kann nicht ohne weiteres entschieden werden, da die aufgeführten Gründe und experimentellen Erfahrungen niemals für eine einzige Struktur eindeutige Beweise liefern, sondern vielmehr erwägender Natur sind und somit die Frage offen lassen. Nur eine eingehende kristalloptische Untersuchung würde hierüber eindeutig Aufschluß geben.

Bei der Aufstellung der obigen Konstitutionsformeln wurde gelegentlich (z. B. Seite 15) G_W zur Beurteilung bezw. zum Vergleich der Affinitätskräfte herangezogen; dazu ist zu bemerken, daß durch G die Stabilität im festen, kristallisierten Zustande gemessen wird, und daher außer den eigentlichen chemischen Kräften noch die Kristallgitterkräfte ins Gewicht fallen könnten. Diese sind aber in der Regel gegenüber jenen verschwindend klein; sollten sie in diesem Falle trotzdem groß sein, so würden die gemessenen G_W-Werte als Ausdruck für die Größe der Affinitätskräfte erheblich an Bedeutung verlieren. Da aber selbst über die Größenordnung der Gitterkräfte bei den vorliegenden Verbindungen kaum etwas gesagt werden kann, würden derartige Erwägungen in voreilige Spekulationen ausarten.

Schließlich bedarf die schon öfters erwähnte starke Farbvertiefung bei den Kupfersalzen noch einer Betrachtung. Es sei daran erinnert, daß das Kupferion in seinen Ammoniak-Komplexverbindungen durch Verzerrung des Elektronengebäudes Farbvertiefung bewirkt, sodaß bei unseren Verbindungen ähnliche Verhältnisse vorliegen dürften, vor allem daher, daß diese Halochromieerscheinung vom Halogen und somit von der Farbe der organischen Komponente fast unabhängig ist.

Was nun die Doppelsalze der übrigen quartären heterozyklischen Ammoniumhalogenide betrifft, so dürften bei ihrer Konstitution ähnliche Verhältnisse vorliegen wie oben, nur daß die bindenden

Kräfte ungemein schwächerer Natur sind. Für das Silber- und Cuprodoppelhalogenid des Pikolinjodmethylats kann angesichts ihrer Farblosigkeit auch für den festen Zustand eine der Formel III analoge Struktur in Erwägung gezogen werden.

Noch eine sehr interessante und wichtige Eigenschaft der Dipyridyliumsalze, insbesondere der Jodide, muß erwähnt werden: In Anbetracht der großen Festigkeit ihrer Additionsverbindungen mit Silberhalogeniden wurde erwogen, ob die Anlagerung auf die Lichtempfindlichkeit der letzteren vielleicht von Einfluß wäre. Die Versuche bestätigten diese Vermutung. Wurde eine photographische Platte (es wurde zumeist die Perutz-Braunsiegelplatte verwendet) in einer Lösung von Dipyridyl-Dijodmethylat etwa zwei Minuten gebadet, so ließ sie sich ohne Schleierbildung bei g e l b e m Licht entwickeln. Hierbei ist eine Konzentration von wenig über der von S_B (am besten etwa 1 : 1000 zu wählen. Bei einer solchen von 1 : 100 wird die Platte derart angefärbt, daß der Gang der Entwicklung nicht mehr zu beobachten ist. Fremde Bestandteile im benutzten Wasser, wie sie im Leitungswasser vorkommen, scheinen den Vorgang im ungünstigen Sinne zu beeinflussen. Bei Verwendung von destilliertem Wasser dagegen arbeitet die Methode einwandfrei; die Beobachtbarkeit des Entwicklungsganges sowie die Haltbarkeit des Negativs lassen kaum etwas zu wünschen übrig. Versuche mit panchromatischem Material fielen leider unbefriedigend aus.

Im Fixierbad tritt eine leichte Gelbfärbung auf, wohl infolge der Bildung komplexer Salze mit dem Natriumthiosulfat, wodurch jedoch die Eigenschaften dieses Bades in keiner Weise beeinträchtigt werden. Die gleichen befriedigenden Resultate ergab das Dijodbenzylat. Zwischen der Stabilität und der desensibilisierenden Eigenschaft scheint eine Parallele zu bestehen, wobei jedoch anscheinend auch die Farbe eine Rolle spielt; denn die Bromide liefern auch bei entsprechendem Sättigungsgrad erheblich schlechtere Ergebnisse. Trotz der größeren Beständigkeitskonstanten seiner Verbindungen dem Dijodbenzylat gegenüber zeigte das Dijodphenylat nur höchst unvollkommene desensibilisierende Eigenschaften, es trat deutliche Schleierbildung auf; jedoch sei daran erinnert, daß dieses Salz schon früher aus der Reihe fiel. Auch das Chinolinjodmethylat entsprach nicht den Erwartungen, was wohl mit der Farbe seines Doppelsalzes zusammenhängen mag. Versuche mit Acridinjodmethylat führten, wie auch nicht anders zu erwarten war, zu vollkommen negativen Ergebnissen. Zu praktischer Verwendung sind also nur das Dipyridyl-Dijodmethylat und das -Dijodbenzylat geeignet.

Außer den beschriebenen wurden noch einige andere Schwermetallhalogenid-Doppelsalze im Reagenzrohr dargestellt, aber nicht genauer untersucht. Mit Cuprijodid entsteht eine ähnliche, aber etwas heller

gefärbte Verbindung des Dijodmethylats, wie sie mit einwertigem Kupfer erhalten wurde. Die Analyse, die interessehalber durchgeführt wurde, führte, da das Salz nur auf indirektem Wege darstellbar ist, zu recht unscharfen Ergebnissen, die auf die Zusammensetzung kaum Schlüsse ziehen ließen. Ferner wird Stannojodid addiert zu einer unkelbraunen Verbindung, die in Nadeln kristallisiert. Mit vierwertigem Zinn erfolgt keine Niederschlagsbildung. Auch Thallojodid addiert anscheinend nicht, während mit Wismutjodid eine leuchtend rote Anlagerungsverbindung resultiert.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. γγ'-Dipyridyl.

Das γγ'-Dipyridyl wurde nach der Methode von Dimroth und Heene[14]) dargestellt, nach der Pyridin in Essigsäureanhydrid durch Zinkstaub zu N-N'-Diacetyl-tetrahydrodipyridyl reduziert und sodann aufoxydiert wird. Ich verweise hier auf die zuständige Literatur, möchte aber einige experimentelle Erfahrungen ergänzend beifügen. Zunächst ist für gute Kühlung unbedingt zu sorgen, da eine zu starke Erwärmung Nebenreaktionen zur Folge hat. Die Vorschrift erfordert ferner, daß der entstehende Kristallbrei, um das Reaktionsprodukt zwecks nachheriger Abtrennung des überschüssigen Zinkstaubs und des Zinkacetats in Essigsäureanhydrid zu lösen, auf dem Wasserbad auf ca. 90° erhitzt wird. Diese Operation hat mit größter Vorsicht zu geschehen, da zuweilen ohne ersichtlichen Grund die Temperatur unter leichtem Aufschäumen der Flüssigkeit auf etwa 120° steigt, wobei wahrscheinlich Zersetzung irgendwelcher Art eintritt; wenigstens war in diesen Fällen selbst bei größeren Ansätzen die Ausbeute minimal. Die Aufoxydation erfolgt bei größeren Mengen am besten in einem Kolben von angemessener Größe, der mit einem Einleitungsrohr und einem Hahn versehen ist. Durch ersteres wird ein Sauerstoffstrom geleitet, letzterer nach Verdrängung der Luft geschlossen, und sodann der Kolben auf der Maschine heftig geschüttelt. Die Zeitdauer bis zum Reaktionsbeginn ist sehr verschieden. Sie setzt zumeist plötzlich unter Auftreten stark gefärbter, chinhydronartiger Zwischenprodukte ein. Die Arbeit der Maschine genügt sodann nicht mehr, und es ist zweckmäßig, den Kolben sehr heftig mit der Hand zu schütteln, bis jeweils immer die dunkelgrüne in eine hellgelbe Farbe umgeschlagen ist. Da hierbei, wenigstens auf dem Höhepunkte der Reaktion, zuweilen starke Erwärmung auftritt, ist es ratsam, die Heftigkeit der Umsetzung durch Kühlen zu mäßigen. Die später zur Fällung des Dipyridyls benötigte Lauge ist nach meiner Erfahrung nicht allzu konzentriert zu wählen. Die bei der Umsetzung von konzentrierter Lauge mit Eisessig auftretende hohe Temperatur vermindert erstens die Ausbeute und begünstigt ferner ungemein die Bildung von harzigen Verunreinigungen. Die Fällung hat vielmehr, möglichst unter Vermeidung von starker Erwärmung, vorsichtig mit verdünnter Lauge zu erfolgen.

14) B 54 II, 2934.

2. γγ'-Dipyridyl-Dijodmethylat.

Die Darstellung dieses Salzes wurde nach der Vorschrift von Weidel und Russo[15]) mit den Vervollständigungen von Stawitz[16]) durchgeführt. Für die Umkristallisation und Reinigung möchte ich folgende Verbesserung vorschlagen: Man dampft die wässrige Lösung auf dem Dampfbade ein, bis die ersten Kristalle erscheinen, und verdünnt sodann mit der etwa zehnfachen Menge siedenden Alkohols. Die Substanz fällt dann zum größten Teil sofort, teils beim Abkühlen in prächtig glänzenden, gut ausgebildeten roten Nädelchen aus.

Das Dipyridyl-Monojodmethylat wurde ebenfalls nach der Vorschrift von Stawitz[17]) dargestellt. Doch ist die von ihm vorgeschlagene Methode zur Trennung von beigemengtem Dijodmethylat durch Methylalkohol auf jeden Fall mehrere Male durchzuführen. Das Salz erhält man sodann durch Eindampfen der methylalkoholischen Lösung auf ein kleines Volumen und Fällen mit Äther in der Wärme, eine Operation, die ebenfalls zweimal durchgeführt werden muß.

Bei der Darstellung von Dipyridyl-Dichlorbenzylat und -Dibrombenzylat halte ich die Verwendung von wasserfreiem Dipyridyl für unnötig. Das Dijodbenzylat wurde durch Umsetzung eines der beiden Salze mit Natriumjodid erhalten.

Dipyridyl-Dijodphenylat und -Dinitrophenylat wurden nach der Vorschrift von Emmert und Wadenklee[18]) dargestellt.

Auch bei den übrigen quartären heterozyklischen Ammoniumsalzen verweise ich auf die zuständige Literatur; sie wurden sämtlich aus den Komponenten erhalten.

B. Analytische Methoden.

Zunächst mußten geeignete Methoden zur Erfassung der Zusammensetzung der Verbindungen gefunden werden. Die schnellste wäre die Halbmikro-Stickstoffbestimmung nach Pregl. Jedoch kann diese Methode nur zur flüchtigen Orientierung dienen, da die meisten Verbindungen infolge ihres hohen Molekulargewichts prozentual nur sehr wenig Stickstoff enthalten, und daher die theoretischen Werte der verschiedenen Zusammensetzungsmöglichkeiten oft innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen schwanken. Die Stickstoffbestimmungen wurden daher nur in der ersten Zeit durchgeführt und später, da die gefundenen Zahlen unter Umständen doch nur als Zufallsresultate zu werten sind, fallen gelassen.

15) Sitzungs-Bericht der Wiener Akademie 86. B. 1882.
16) B. 56, 83.
17) B. 56, 83.
18) B. 58, 506.

Was die Halogenbestimmung anbelangt, so ergeben sich hier verschiedene Möglichkeiten:

1. Gesamthalogenbestimmung,
2. Analyse des Halogens der organischen Komponente,
3. Zerstörung derselben und Ermittlung des Halogengehalts der anorganischen Komponente.

Hierzu wäre zu sagen:

ad 1) Die Gesamthalogenbestimmung durch Behandeln mit überschüssiger Silbernitratlösung ist in vielen Fällen zu verwerfen; denn die Äquivalentgewichte der beiden Komponenten nähern sich des öfteren derart[19]), daß eine Analyse auf diesem Wege nichtssagend ist, da sich die Ergebnisse der verschiedenen Möglichkeiten innerhalb der Fehlergrenzen bewegen. Auch fallen die Resultate oft ein wenig niedrig aus, wovon noch weiter unten die Rede sein wird.

ad 2) Diese Art der Bestimmung durch direkte, wiederholte Zersetzung der Salze mit Wasser und Analyse der durch jeweiliges Abgießen erhaltenen Flüssigkeitsmengen wäre infolge der Natur der Verbindungen nur bei einigen, nämlich den Silbersalzen, möglich, da die Bleihalogenide immerhin verhältnismäßig leicht löslich sind, und bei den Kupfersalzen Oxydationserscheinungen auftreten können. Jedoch auch im Falle der Silberverbindungen ist sie wegen der schweren Zersetzlichkeit der Salze, namentlich der Jodide, ziemlich schwierig; auch geht zumeist ein — wenn auch kleiner — Teil des Silberhalogenids in Lösung. Die Ermittlung des organisch gebundenen Halogens wurde auch nach der Methode von Slotta[20]) versucht. Nach dieser wird die Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt, und die Verbrennung am Platinkontakt vollendet; die Joddämpfe werden in einer Lösung von Brom in Eisessig aufgefangen und hier zu Jodsäure aufoxydiert. Nach der Zerstörung des Broms mit Ameisensäure wird Natriumacetat und Kaliumjodid hinzugefügt und das freiwerdende Jod mit n/50-Natriumthiosulfatlösung titriert. Diese Methode, die sich an Testsubstanzen glänzend bewährte, hat leider bei vorliegenden Verbindungen in vielen Fällen versagt. Bei den Silbersalzen schmilzt nämlich das Silberjodid leicht und schließt dann oft Substanzteilchen ein, die dann der Umsetzung verloren gehen. Außerdem geht eine geringe Menge AgJ flüchtig, was an dem gelben Beschlag der Rohrwandung ersichtlich ist, wird dann durch den Platinasbest wahrscheinlich ebenfalls katalytisch zersetzt und erhöht den Wert in nicht zu berechnender Weise. Bei den Kupfer- und Bleisalzen greift die Zersetzung auch auf die anorganische Komponente über; die Halogenide werden in die

19) z. B. Dipyridyl-Dijodmethylat: 220, Silberjodid: 235.
20) Die Chemische Fabrik 1934, 380.

entsprechenden Oxyde übergeführt. Auch hier waren die Resultate überaus wechselnd, zuweilen dem theoretischen Wert fast gleichkommend, andererseits auch wieder vollkommen unbefriedigend. Bei den Bleiverbindungen mag diese Erscheinung darin ihren Ursprung haben, daß das schmelzende Bleioxyd oft Substanzteilchen einschließt, was naturgemäß eine Herabminderung des Wertes zur Folge hat; im Falle der Kupferverbindungen hängt sie von nicht ermittelten Umständen ab. Aus diesen Gründen wurde auch diese Methode bald aufgegeben.

Die unter 3 aufgeführte Möglichkeit ist bei den Kupfer- und Bleiverbindungen aus schon früher erörterten Gründen undiskutabel, da sich bei der Zerstörung durch Wasser Bleihalogenide z. T. lösen, einige Cuprohalogenide oxydieren würden. Im Falle der Silbersalze wäre mit ihr eine Analyse des Silbers verbunden, hiervon weiter unten.

Als einzige sichere Analyse der Zusammensetzung aller Verbindungen hat sich die Bestimmung des Schwermetallgehalts erwiesen:

a) Silberbestimmung.

Die einfachste Methode wäre die Zersetzung des Salzes mit viel Wasser, sie scheitert aber, wie schon öfters erwähnt, an der großen Stabilität der Verbindungen, wenigstens der Jodide. Auch wenn man dem Wasser Salpetersäure zusetzt, wodurch die organische Komponente langsam in das Nitrat übergeführt wird, und das Jod sich verflüchtigt, geht die Zersetzung nur sehr schwer vonstatten. Das Silberjodid weist selbst nach längerem Erhitzen der Flüssigkeit immer noch eine leicht rötliche Färbung auf; anscheinend wird ein Rest des Dipyridyliumsalzes überaus hartnäckig festgehalten. Greift man zu einem energischer wirkenden Zerstörungsmittel, dampft das Silbersalz mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade ab und nimmt mit Wasser auf, so fallen die Ergebnisse wechselnd, aber immer ungleich zu niedrig aus. Auffällig war hierbei immer schon die im Verhältnis zur verwendeten Substanz sehr geringe Menge des übrigbleibenden Silberjodids. Die Erscheinung war nicht anders zu erklären, als daß ein Teil desselben in Lösung gegangen war. Das Experiment bestätigt diese Vermutung: Wurde die Flüssigkeit von dem übriggebliebenen Silberjodid abgegossen und zu dieser Lösung Kaliumjodid gefügt, so fiel ein rotorangener Niederschlag der Additionsverbindung aus. Das Silberjodid war also offenbar durch das Dipyridyl-Dimethylnitrat, wahrscheinlich in Gestalt des Nitrats, komplex gelöst worden; hierfür spricht, daß sich in der Lösung kein Jod nachweisen ließ. Auch diese Methode erweist sich also als unbrauchbar.

Als sicherste Art der Silberbestimmung hat sich folgende erwiesen: Man übergießt das Salz mit konzentrierter Natriumthiosulfatlösung, erhitzt, wobei allmählich Auflösung erfolgt, und verdünnt sodann auf etwa 200—300 ccm. Zuweilen erfolgt schon jetzt durch Zersetzungs-

erscheinungen teilweise eine Ausscheidung von Silbersulfid. Nach dem Hinzufügen von etwas Ammoniumchlorid leitet man in die heiße Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein, wobei das Silbersulfid als schwerer, sich schnell zu Boden setzender und gut filtrierbarer Niederschlag ausfällt. Dieser wird sodann durch ein quantitatives Filter filtriert und, was unbedingt erforderlich ist, sehr ausgiebig mit heißem Wasser gewaschen. Das Filter wird in einem gewogenen Rosetiegel verascht, und der Niederschlag etwa 20 Minuten im Wasserstoffstrom geglüht. Das Silbersulfid wird hierdurch zu metallischem Silber reduziert und als solches gewogen.

b) Kupferbestimmung.

Sämtliche Kupferanalysen wurden in der Weise durchgeführt, daß zunächst die Substanz mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbad abgeraucht wurde. Der Rückstand wurde sodann mit heißem, durch verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, und aus dieser Lösung das Kupfer nach der bekannten Methode als Sulfid gefällt und zum Oxyd verglüht. Die Methode bereitete kaum Schwierigkeiten.

c) Bleibestimmung.

Auch zur Analyse des Bleis wurde die Additionsverbindung zunächst mit konzentrierter Salpetersäure zersetzt, wobei zugleich einige ccm Schwefelsäure hinzugefügt wurden. Das Blei setzt sich durch diese Maßnahme gleich zum Sulfat um und wurde als solches nach der bekannten Methode bestimmt. Auch hier traten Hemmungen irgendwelcher Art nicht auf.

d) Quecksilberbestimmung.

Da beim Eindampfen mit Salpetersäure infolge der Flüchtigkeit der Quecksilberhalogenide ein Teil derselben verloren gehen könnte, mußte die Bestimmung dieses Metalls auf andere Weise durchgeführt werden. Es wurde daher folgendermaßen verfahren: Die Substanz wurde mit alkalischer Natriumsulfidlösung erwärmt, wobei unter Auftreten dunkelblau gefärbter Reduktionsprodukte des Dipyridyls Auflösung des Salzes eintrat. Alsdann verfährt man nach Volhard, indem die Lösung unter Kochen bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung mit Ammoniumnitrat versetzt wird. Der Niederschlag von Quecksilbersulfid wird sodann durch einen Glasfiltertiegel filtriert und wegen geringer Verunreinigungen durch Schwefel gut mit Schwefelkohlenstoff extrahiert.

e) Besondere Bemerkungen.

Kupfer-, Silber- und Bleibestimmungen wurden auch auf elektrolytischem Wege versucht. Jedoch traten hier, und zwar bei sämtlichen

Methoden der Durchführung, neben der Metallabscheidung schwarz gefärbte und ziemlich fest haftende organische Produkte auf, über deren Natur kaum etwas gesagt werden kann. Bei Anwendung hoher Stromstärken verschwanden sie langsam, wobei aber eine zu grobkörnige Abscheidung des Metalls eintrat; auch traten sie bei der Operation des Auswaschens, bei der die Stromstärke infolge wachsender Verdünnung bekanntlich sinkt, sofort wieder auf. Außerdem hatten alle Niederschläge, vor allem das Bleidioxyd, die unangenehme Eigenschaft, sehr leicht abzublättern. Leider ließ sich daher diese sonst sehr schnelle und sichere Methode nicht durchführen.

Angesichts der schon im theoretischen Teil erwähnten schwankenden Ergebnisse bei der Analyse des auf indirekte[21]) Weise erhaltenen Salzes Dipyridyl-Dijodmethylat · 2AgJ war ich eine zeitlang der Meinung, es handele sich nicht um ein stöchiometrisch einheitliches Produkt, sondern um eine von der Konzentration abhängige Absorption von Dipyridyl-Dijodmethylat an Silberjodid. Ich versuchte daher, diese Abhängigkeit maßanalytisch zu erfassen. Hierzu wurden in einer Versuchsreihe die gleichen Mengen Silbernitrat mit einer Dipyridyl-Dijodmethylat-Lösung von bekannter, wachsender Konzentration versetzt, die über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeitsmengen abpipettiert und nach Volhard titriert. Es zeigte sich jedoch, daß auch bei der Titration infolge der Anwesenheit der Dipyridyliumsalze Komplikationen irgendwelcher Art eintraten, indem die absorbierten Mengen mit steigender Konzentration scheinbar fielen, was theoretisch völlig unmöglich ist. Nach Auffindung der richtigen Darstellungsmethode zeigten die Analysen auch die Haltglosigkeit der obigen Vermutung.

C. Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Verbindungen.

I. Additionsverbindungen der Dipyridyliumsalze.

1. Die Doppelhalogenide des Dipyridyl-Dijodmethylats.

a) Mit Silberjodid.

Die anorganische Komponente, in diesem Falle das Silberjodid, ist stets frisch darzustellen; dies gilt übrigens für sämtliche der beschriebenen Verbindungen. Zur Beschleunigung der Reaktion und Gewährleistung einer völligen Umsetzung ist es unbedingt erforderlich, das Silberjodid in möglichst fein verteiltem Zustande darzubieten. Daher ist bei der Darstellung sowie beim nachfolgenden Dekantieren jede Operation, die ein käsiges Zusammenballen bedingt (d. h. übermäßiges Schütteln und Erhitzen), möglichst zu vermeiden. Eine über-

21) siehe Seite 5.

aus feine Verteilung erhält man durch Anwendung eines geringen Überschusses von Kaliumjodid, allerdings setzt sich der Niederschlag für diesen Fall sehr langsam zu Boden, was etwas zeitraubend ist. Man dekantiert sodann mit kaltem oder mäßig warmem Wasser. Hierauf übergießt man den Niederschlag mit einer Lösung von Dipyridyl-Dijodmethylat; die Menge des verwendeten Salzes wird so berechnet, daß auf 1 Mol Silberjodid ½ Mol kommt und ein derartiger Überschuß gewählt, daß die Endkonzentration größer als die von S_B ist (d. h. größer als etwa 1 : 6000); ein beträchtlicher Überschuß schadet natürlich nicht, ist sogar von Vorteil. Das Silberjodid nimmt augenblicklich eine rotorangene Färbung an, die sich beim Kochen und Schütteln noch vertieft. Diese letzteren Operationen kann man von diesem Zeitpunkte an schadlos durchführen, da die Additionsverbindung nicht jene typische Eigenschaft des käsigen Zusammenballens äußert, wie sie die freien Silberhalogenide aufweisen. Um die Umsetzung zu beschleunigen und zu vervollständigen, kocht man daher kurz auf und schüttelt nach dem Erkalten etwa 24 Stunden heftig auf der Maschine. Man saugt auf der Nutsche ab und spült, da ein Auswaschen mit Wasser trotz der großen Beständigkeit zu vermeiden ist, mit wenig Alkohol nach. Hierauf wird die Substanz auf gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Rotorangenes, amorphes Pulver, das aus heißer, konzentrierter Dipyridyl-Dijodmethylat-Lösung in sehr kleiner, nicht analysierbarer Menge in Form mikroskopischer Nadeln erhältlich ist.

Analyse.

Zusammensetzung Dipyridyl-Dijodmethylat · 2AgJ

1. Silberbestimmung: 239,7 mg Substanz ergaben 57,5 mg Ag.

Ber. 23,73% Ag,
Gef. 23,98%.

2. Stickstoffbestimmung: 36,6 mg Substanz ergaben bei 757,2 mm Druck und 19,6° C 0,950 ccm N_2.

Ber. 3,07 N_2,
Gef. 3,02 N_2.

b) Mit Bleijodid.

Die Verbindung wird analog der vorigen durch heftiges Schütteln von möglichst fein verteiltem Bleijodid mit Dipyridyl-Dijodmethylat-Lösung von entsprechend der geringeren Beständigkeit höherer Konzentration dargestellt. Die Aufarbeitung und Trocknung ist die gleiche. Rotorangenes Pulver mit leichtem Braunstich.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dijodmethylat · $4PbJ_2$.

1. Bleibestimmung: 206,6 mg Substanz ergaben 109,8 mg $PbSO_4$.

Ber. 36,29% Pb,
Gef. 36,31% Pb.

2. Stickstoffbestimmung: 100,8 mg Substanz ergaben 737,8 mm Druck und $20,1^0$ C 1,121 ccm N_2.

Ber. 1,23% N_2,
Gef. 1,26% N_2.

c) Mit Cuprojodid.

Auch dieses Salz wird auf analoge Weise erhalten, nur daß die Konzentration infolge der größeren Instabilität noch stärker zu wählen ist. Auch hat man die Substanz aus dem gleichen Grunde bei der späteren Aufarbeitung (Auswaschen usw.) etwas vorsichtiger zu behandeln. Die Additionsreaktion ist durch die momentane Dunkelfärbung des Cuprojodids sofort in die Augen fallend. Braunschwarzes Pulver von feinkörnig-lockerem Gefüge.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dijodmethylat · 2CuJ.

1. Kupferbestimmung: 240,1 mg Substanz ergaben 46,6 mg CuO.

Ber. 15,49% Cu,
Gef. 15,51% Cu.

2. Stickstoffbestimmung: 37,50 mg Substanz ergaben bei 753,8 mm Druck und $19,9^0$ C 1,09 ccm N_2.

Ber. 3,41% N_2,
Gef. 3,36% N_2.

d) Mit Quecksilberjodid.

Frisch dargestelltes Mercurijodid wird mit einer Dipyridyl-Dijodmethylat-Lösung von ungefähr ebenso großer Konzentration wie bei letzterwähntem Salz kräftig geschüttelt. Leuchtend rotes Pulver, aus konzentrierter Dipyridyl-Dijodmethylat-Lösung in rhombischen Säulen erhältlich.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dijodmethylat · $2HgJ_2$.
Quecksilberbestimmung: 385,4 mg Substanz ergaben 135,3 mg HgS.

Ber. 29,74% Hg,
Gef. 30,24% Hg.

Die Zusammensetzung der Verbindung mit Mercurojodid ist etwas unsicher, da bei dem Ausgangsprodukt anscheinend schon Zersetzung eingetreten war. Sie ist nur wegen ihrer Stabilität von Interesse.

e) Mit Cadmiumjodid.

Die Darstellungsweise dieses Salzes weicht ab, weil beide Komponenten löslich sind. Da die Beständigkeitskonstante unbekannt war, wurde ein großer Überschuß von Dipyridyl-Dijodmethylat gewählt. Gießt man die Lösungen der beiden Salze zusammen, so fällt die Additionsverbindung als gelbes, leicht orangestichiges Pulver aus. Man erhitzt hierauf bis zum Sieden und fügt so lange vorsichtig Wasser hinzu, bis sich der Niederschlag eben löst. Läßt man sodann langsam erkalten, so fällt das Salz in prächtig glänzenden, orangefarbenen Blättchen aus. Es wurde von diesem Salz eine Halogenbestimmung gemacht, die sehr gute Werte ergab.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dijodmethylat · CdJ_2.
Jodbestimmung: 164,4 mg Substanz ergaben
191,7 mg AgJ.

Ber. 62,97% J,
Gef. 62,96% J.

2. Additionsverbindungen des Dipyridyl-Monojodmethylats.

a) Mit Silberjodid.

Wegen der erheblich geringeren Stabilität der Doppelverbindungen dieses Salzes ist bei ihrer Darstellung eine mehr als 50 mal höhere Konzentration anzuwenden. Auch ist hier in noch höherem Maße für einen feinen Verteilungszustand der anorganischen Komponente zu sorgen, und noch längeres Schütteln ist geboten. Die Silberjodid-Additionsverbindung stellt ein prächtig leuchtend gelbes Pulver dar.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Monojodmethylat · AgJ.
Silberbestimmung: 355,9 mg Substanz ergaben
72,9 mg Ag.

Ber. 20,25% Ag,
Gef. 20,48% Ag.

b) Mit Bleijodid.

Wie obige aus den Komponenten erhältlich, die Konzentration hat selbstverständlich noch größer zu sein. Orangefarbenes Pulver.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Monojodmethylat · $2PbJ_2$.
Bleibestimmung: 205,5 mg Substanz ergaben
102,2 mg $PbSO_4$.

Ber. 33,97% Pb,
Gef. 33,98% Pb.

c) Mit Cuprojodid.

Beim Kupfersalz hat man, entsprechend der geringeren Beständigkeit, einen ziemlich großen Überschuß an Dipyridyliumsalz anzuwenden und Schütteln mindestens einen Tag fortzusetzen. Die Substanz weist eine schön karminrote Färbung auf.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Monojodmethylat · 2CuJ.
Kupferbestimmung: 216,6 mg Substanz ergaben
51,0 mg CuO.

Ber. 18,72% Cu,
Gef. 18,81% Cu.

3. Doppelhalogenide des Dipyridyl-Dijodbenzylats.

a) Mit Silberjodid.

Für alle Doppelsalze des Dipyridyl-Dijodbenzylats gilt die Vorsichtsmaßregel, keinen allzu großen Überschuß des Salzes anzuwenden, da infolge seiner Schwerlöslichkeit (etwa 1 : 150) die Additionsverbindung durch die als Bodenkörper vorhandene organische Komponente verunreinigt werden kann. Bei der Darstellung des Silbersalzes ist ferner zu beachten, daß ein stärkeres Erhitzen (über 50—60°) sorgfältig zu vermeiden ist, da die Verbindung in heißem Wasser unter Zersetzung schmilzt, und das auf diese Weise zu festen Klumpen geballte Silberjodid später in keiner Hinsicht mehr eine vollständige Addition gewährleistet. Das Salz bildet ein rotorangenes Pulver, weist aber im Gegensatz zu der entsprechenden Verbindung des Dijodmethylats einen Braunstich auf.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dijodbenzylat · 2AgJ.
Silberbestimmung: 397,9 mg Substanz ergaben 82,3 mg Ag.

Ber. 20,32% Ag,
Gef. 20,68% Ag.

b) Mit Bleijodid.

In Bezug auf die Dosierung der organischen Komponente ist hier die gleiche Vorsicht zu üben, nur kann man bei der Darstellung dieses Salzes schadlos zum Sieden erwärmen, da es nicht schmilzt. Rotorangefarbenes Pulver.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dijodbenzylat · $4PbJ_2$.
Bleibestimmung: 225,6 mg Substanz ergaben 113,7 mg $PbSO_4$.

Ber. 34,02% Pb,
Gef. 34,43% Pb.

c) Mit Cuprojodid.

Auch das Kupfersalz wird durch Schütteln der Komponenten in wässriger Lösung dargestellt, bei ihm tritt beim Sieden ebenfalls kein Schmelzen ein. Auffällig ist die Farbtönung, die noch um eine Nuance tiefer ist als die der entsprechenden Verbindung des Dijodmethylats.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dijodbenzylat · 4CuJ.
Kupferbestimmung: 215,0 mg Substanz ergaben 50,0 mg CuO.

Ber. 18,78% Cu,
Gef. 18,73% Cu.

4. Doppelhalogenide des Dipyridyl-Dijodphenylats.

a) Mit Silberjodid.

Bei den Additionsverbindungen des Dijodphenylats ist obengenannte Maßregel der vorsichtigen Dosierung des Salzes in noch höherem Maße zu beachten, da die Löslichkeit noch erheblich geringer ist (etwa 1 : 300). Sonst weicht die Methode der Darstellung nicht von denen der vorigen ab. Das Salz ist erheblich dunkler gefärbt als die oben beschriebenen Silbersalze (tiefdunkelrot).

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dijodphenylat · 3AgJ.
Silberbestimmung: 481,2 mg Substanz ergaben 123,7 mg Ag.

Ber. 25,50% Ag,
Gef. 25,71% Ag.

b) Mit Bleijodid.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgt analog der des vorigen. Es ist das einzige Bleidoppelsalz, das in Farbe und Zusammensetzung von den übrigen abweicht, indem es eine fast schwarz gefärbte Substanz mit einem leichten Stich ins Grünliche darstellt.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dijodphenylat · $2PbJ_2$.
Bleibestimmung: 733,5 mg Substanz ergaben 297,9 mg $PbSO_4$.

Ber. 27,89% Pb,
Gef. 27,75% Pb.

c) Mit Cuprojodid.

Bei diesem Salz erfolgt die Anlagerung zunächst ziemlich träge, selbst bei Erwärmen auf Siedetemperatur ist anfangs keine nennenswerte Dunkelfärbung des Cuprojodids zu beobachten. Erst beim heftigen Schütteln setzt die Reaktion plötzlich ein. Die Verbindung besitzt ungefähr die gleiche Färbung wie die des Dijodbenzylats.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dijodphenylat · 6CuJ.
Kupferbestimmung: 442,6 mg Substanz ergaben 123,2 mg CuO.
Ber. 22,34% Cu,
Gef. 22,24% Cu.

5. Additionsverbindung des Dipyridyl-Dibrombenzylats.

a) Mit Silberbromid.

Die Bromide sind erheblich unbeständiger, die Anlagerung erfolgt daher träger. Es ist aus diesem Grunde für die feine Verteilung der anorganischen Komponente in noch höherem Maße zu sorgen als bei den entsprechenden Jodiden. Auch ist tunlichst ein großer Überschuß an Dipyridyliumsalz zu wählen, und das Schütteln am besten die doppelte Zeit fortzusetzen. Die Silberadditionsverbindung weist eine schön leuchtend gelbe Färbung auf.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipydridyl-Dibrombenzylat · 3AgBr.
Silberbestimmung: 338,3 mg Substanz ergaben 103,3 mg Ag.
Ber. 30,49% Ag,
Gef. 30,54% Ag.

b) Mit Bleibromid.

Die Verbindung wird analog, am besten bei Verwendung einer noch höheren Konzentration dargestellt. Ihre Färbung ist ein helles Gelb mit leichtem Orangestich.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dibrombenzylat · $3PbBr_2$.
Bleibestimmung: 445,6 mg Substanz ergaben 251,6 mg $PbSO_4$.
Ber. 38,85% Pb,
Gef. 38,58% Pb.

c) Mit Cuprabromid.

Schon bei der Darstellung und Reinigung des Cuprobromids ist wegen der leichten Oxydierbarkeit dieses Salzes einige Vorsicht zu üben. Es ist nach meiner Erfahrung auf jeden Fall zu vermeiden, daß

eine — auch nur geringe — Oxydation des Cuprosalzes zum Cuprisalz auftritt, da man sonst, wohl infolge Auftretens von Nebenprodukten, zu unscharfer Zusammensetzung gelangt. Daher ist das Salz während des Dekantierens bis zum Hinzufügen der organischen Komponente unter schwach schwefligsaurer Lösung zu halten. Das Schwefeldioxyd wird dann später durch Kochen vertrieben. Das Doppelsalz stellt ein braunschwarzes Pulver dar, das an Färbung nur wenig von dem entsprechenden Jodid abweicht.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dibrombenzylat · 2CuBr.
Kupferbestimmung: 289,0 mg Substanz ergaben 59,5 mg CuO.
Ber. 16,20% Cu,
Gef. 16,45% Cu.

6. Additionsverbindungen des Dipyridyl-Dichlorbenzylats.

An Silberchlorid konnte selbst bei Anwendung sehr hoher Konzentrationen keine Anlagerung erzielt werden. Das Bleisalz wurde nicht dargestellt, da es von geringerem Interesse ist. Seltsamerweise addiert aber Cuprochlorid, und zwar resultiert eine dunkelbraun gefärbte Verbindung, was angesichts der farblosen Komponenten recht auffällig ist. Im übrigen gilt von der Darstellung, vor allem von der Aufarbeitung der anorganischen Komponente, das gleiche wie von der oben beschriebenen Bromverbindung. Aus heißer, konzentrierter Dipyridyl-Dichlorbenzylat-Lösung läßt sich die Verbindung in kristallisierter Form erhalten.

Analyse.

Zusammensetzung: Dipyridyl-Dichlorbenzylat · 2CuCl.
Kupferbestimmung: 128,9 Substanz ergaben 33,9 mg CuO.
Ber. 20,94% Cu,
Gefr. 21,01% Cu.

II. Additionsverbindungen der übrigen quartären heterocyklischen Ammoniumsalze.

Ganz allgemein kann über die Doppelhalogenide der folgenden quartären Ammoniumsalze gesagt werden, daß sie, mit Ausnahme des Silberdoppeljodids des Chinolin-Jodmethylats, erheblich zersetzlicher sind als die oben beschriebenen Dipyridylium-Doppelsalze. Da die Anlagerung aus diesem Grunde selbstverständlich schwerer erfolgt, ist bei ihrer Darstellung auf jeden Fall für ganz besonders feine Verteilung der anorganischen Komponente und starke Konzentration des organischen Halogenids Sorge zu tragen, und das Schütteln erheblich länger

zu betreiben. In manchen Fällen mag hier die von Datta vorgeschlagene indirekte Methode vorzuziehen sein oder doch die Fällung aus der Lösung des anorganischen Alkali-Doppelhalogenids.

1. Doppelhalogenide des Chinolin-Jodmethylats.

a) Mit Silberjodid.

Leuchtend gelbes Pulver, das sich mit der Zeit verfärbt.

Analyse.

Zusammensetzung: Chinolin-Jodmethylat · AgJ.
Silberbestimmung: 232,9 mg Substanz ergaben 50,0 mg Ag.
Ber. 21,36% Ag,
Gef. 21,45% Ag.

b) Mit Bleijodid.

Gelbbraunes Pulver. Datta fand eine ähnliche Verbindung des Jodäthylats, jedoch von der Zusammensetzung Chinolin-Jodäthylat · PbJ_2.

Analyse.

Zusammensetzung: Chinolin-Jodmethylat · $2PbJ_2$.
Bleibestimmung: 267,4 mg Substanz ergaben 135,8 mg $PbSO_4$.
Ber. 34,74% Pb,
Gef. 34,70% Pb.

c) Die Verbindung mit Cuprojodid ist bereits durch die Untersuchungen von Kohn[22]) und Datta[23]) bekannt. Ich schließe mich, was Aussehen und Darstellung anbelangt, den beiden Forschern an, jedoch kann ich der von Kohn besonders betonten Ansicht, daß Doppelsalz sei gegen die zersetzende Wirkung des Wassers sehr beständig, nicht ganz zustimmen. Die Verbindung wurde lediglich zur Untersuchung dieser Eigenschaft dargestellt.

2. Doppelhalogenide des Chinolin-Brombenzylats.

a) Mit Silberbromid.

Blaßgelbes Pulver, leicht zersetzlich; daher ist die Analyse durch einfache Zersetzung mit salpetersaurem Wasser ohne Schwierigkeiten möglich.

Analyse.

Zusammensetzung: Chinolin-Brombenzylat · AgBr.
Silberbestimmung: 351,1 mg Substanz ergaben 136,7 mg AgBr.
Ber. 22,12% Ag,
Gef. 22,20% Ag.

22) M 33, 919.
23) C 1921 I, 27.

b) Mit Bleibromid.

Hellgelbe Nadeln. Ziemlich leicht zersetzlich.

Analyse.

Zusammensetzung: Chinolin-Brombenzylat · $PbBr_2$.
Bleibestimmung: 346,3 mg Substanz ergaben 156,5 mg $PbSO_4$.
Ber. 31,06% Pb,
Gef. 30,88% Pb.

c) Mit Cuprobromid.

Bei der Darstellung dieses Salzes muß ein Erhitzen auf Siedetemperatur vermieden werden, da die Verbindung zusammensintert und schmilzt, und bei der nachherigen festen Zusammenballung des Salzes keine vollständige Addition mehr erfolgen kann. Aus der Lösung des anorganischen Alkali-Doppelsalzes fällt die Verbindung in der Wärme als orangefarbenes Öl aus, das allmählich zu Klumpen erstarrt. Bei einiger Vorsicht erhält man aus warmer, konzentrierter Chinolin-Brombenzylat-Lösung gut ausgebildete Nadeln. Das Salz weist eine schön orangene Färbung auf, wird aber mit der Zeit mißfarben.

Analyse.

Zusammensetzung: Chinolin-Brombenzylat · CuBr.
Kupferbestimmung: 200,4 mg Substanz ergaben 36,1 mg CuO.
Ber. 14,33% Cu,
Gef. 14,39% Cu.

3. Additionsverbindungen des Acridin-Jodmethylats.

a) Mit Silberjodid.

Das Acridin-Jodmethylat ist verhältnismäßig schwer löslich (etwa 1 : 60); um Verunreinigungen durch freies organisches Halogenid zu vermeiden, ist daher bei der Dosierung diesem Umstande Rechnung zu tragen. Wegen der Unbeständigkeit der Doppelsalze ist die zu verwendende Menge derart zu ermitteln, daß nach erfolgter Absorption ungefähr eine gesättigte Lösung entsteht. Da das Acridin-Jodmethylat selbst etwas zersetzlich ist, ist es ratsam, das Salz vor Gebrauch mit Alkohol oder Äther auszukochen, um freies Acridin herauszulösen. Diese Maßnahmen gelten selbstverständlich auch für die anderen Doppelhalogenide. Das Silbersalz weist eine dunkelrote Färbung auf.

Analyse.

Zusammensetzung: Acridin-Jodmethylat · AgJ.
Silberbestimmung: 597,7 mg Substanz ergaben 116,6 mg Ag.
Ber. 19,41% Ag,
Gef. 19,51% Ag.

b) Mit Bleijodid.

Unter gleichen Verhältnissen dargestellt. Orangefarbenes Pulver.

Analyse.

Zusammensetzung: Acridin-Jodmethylat · PbJ_2.
Bleibestimmung: 244,7 mg Substanz ergaben 94,5 mg $PbSO_4$.
Ber. 26,23% Pb,
Gef. 26,39% Pb.

c) Mit Cuprojodid.

Das Salz fällt durch seine dunkle Färbung auf, ein tiefdunkles Olivgrün.

Analyse.

Zusammensetzung: Acridin-Jodmethylat · 2CuJ.
Kupferbestimmung: 200,3 mg Substanz ergaben 45,5 mg CuO.
Ber. 18,11% Cu,
Gef. 18,15% Cu.

4. Additionsverbindungen des Pikolin-Jodmethylats.

Über die Darstellung der Additionsverbindungen dieses Salzes ist allgemein nichts besonderes zu erwähnen, sie werden wie die vorigen erhalten; nur muß eine sehr hohe Konzentration angewandt werden.

a) Mit Silberjodid.

Die Analyse kann durch Zersetzung in salpetersaurer Lösung durchgeführt werden, ohne daß Störungen irgendwelcher Art eintreten. Farbloses Pulver.

Analyse.

Zusammensetzung: Pikolin-Jodmethylat · AgJ.
Silberbestimmung: 564,2 mg ergaben 284,2 mg AgJ.
Ber. 22,95% Ag,
Gef. 23,14% Ag.

b) Mit Bleijodid.

Das Salz stellt ein hellgelbes Pulver dar, es ist ebenfalls ziemlich leicht zersetzlich.

Analyse.

Zusammensetzung: Pikolinjodmethylat · PbJ_2.
Bleibestimmung: 230,5 mg Substanz ergaben 101,1 mg $PbSO_4$.
Ber. 29,77% Pb,
Gef. 29,97% Pb.

c) Mit Cuprojodid.

Es ist dies die einzige Kupferverbindung, die bis auf einen ganz leichten Stich ins Bräunliche farblos ist.

Analyse.

Zusammensetzung: Pikolin-Jodmethylat · 2CuJ.
Kupferbestimmung: 200,4 mg Substanz ergaben 52,0 mg CuO.
Ber. 20,64% Cu,
Gef. 20,73% Cu.

C. Bestimmung der Beständigkeitskonstanten.

Zunächst sei auf die Ausführungen im theoretischen Teil und die Arbeiten von Dimroth[24]) hingewiesen. Zur Errechnung der Beständigkeitskonstanten G_W ist erst einmal die Bestimmung der Löslichkeit des organischen Halogenids erforderlich. Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine flüchtige Vorprobe gemacht, um die ungefähren Versuchsbedingungen zu ermitteln. Hierauf wurden einige Gramme des Salzes in einem nach Ausfall obiger Probe bestimmten Volumen Wasser etwa 24 Stunden heftig geschüttelt, eine Zeit, nach der man eine genaue Einstellung des Gleichgewichts mit ziemlicher Gewißheit annehmen kann. Die Versuche wurden in einem elektrisch geheizten, auf 25° einregulierten Thermostaten durchgeführt. Vermittels einer mit Filterhütchen versehenen Pipette wurde sodann ein nach Maßgabe der Löslichkeit bestimmtes Volumen abpipettiert, in einem Wägegläschen eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Im Falle des Acridin-Jodmethylats mußte wegen seiner Zersetzlichkeit anders verfahren werden, indem die Bestimmung durch Fällen mit Silbernitrat zur Durchführung gelangte.

Hierauf konnte zur eigentlichen Bestimmung von G_W geschritten werden. Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, wurde ein großer Überschuß der anorganischen Komponente als Bodenkörper in einer Lösung des Dipyridylium- oder sonstigen quartären Ammoniumsalzes geschüttelt, und zwar unter den gleichen Temperaturbedingungen und etwa die gleiche Zeit wie bei der Bestimmung der Löslichkeit. Um die ungefähre Endkonzentration schätzungsweise zu bestimmen, wurde sodann in einem kleinen, der Lösung entnommenen Volumen eine Fällungsreaktion mit Silbernitrat ausgeführt, und nach Maßgabe dieser Vorprobe ein bestimmtes Volumen abpipettiert. In diesem wurde sodann durch Eindampfen bezw. quantitative Halogenbestimmung die Konzentration der organischen Komponente ermittelt. Bei der G_W-Bestimmung des Bleisalzes war, da ein wenig PbJ_2 in Lösung geht, außerdem eine Bleianalyse erforderlich, deren Ergebnis nach entsprechender Umrechnung abgezogen wurde.

24) A 438, 67; Dissertation, Würzburg 1924 (Kölliker).

Die Resultate seien in einer Tabelle zusammengefaßt. Unter Rubrik 1 ist die Verbindung, unter 2 die Löslichkeit der organischen Komponente (in mg/100 ccm umgerechnet), unter 3 die nach der Adsorption gefundene Endkonzentration (ebenfalls in mg/100 ccm) und unter 4 schließlich der errechnete G_W-Wert angeführt:

Verbindung	Löslichkeit d. org. Komp. in mg/100 ccm	Endkonz. in mg/100 ccm	G_W
Dipyridyl-Dijodmethylat · 2AgJ	17098	18,82	908,5
„ „ $4PbJ_2$	17098	38,40	445,3
„ „ 2CuJ	17098	136,3	125,4
„ „ $2HgJ_2$	17098	96,40	177,4
„ „ $?Hg_2J_2$	17098	4,73	3607
„ Monojodmethylat · AgJ	90680	1025,5	88,42
„ Dijodmethylat · AgJ	662,0	19,14	34,59
„ Dijodphenylat · 3AgJ	385,5	5,28	73,01
„ Dijod-2-4-Dinitrophenylat AgJ	693,0	14,88	46,57
„ Dibrommethylat · ?AgBr	82546	1432	57,64
„ Dibrombenzylat · 3AgBr	11714	585,7	33,02
Chinolin-Jodmethylat · AgJ	17900	42,80	418,2
„ „ CuJ	17900	1237	14,47
„ Brombenzylat · AgBr	10822	1136	9,53
Acridin-Jodmethylat · AgJ	1575	374,3	4,21

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Lauritzen, bin geboren am 19. Februar 1911 zu Altona als Sohn des Oberpostsekretärs Heinrich Lauritzen und seiner Ehefrau Margarete Lauritzen, geb. Ehlers. Von Ostern 1917 ab besuchte ich drei Jahre die Vorschule; im Frühjahr 1920 trat ich in die Oberrealschule zu Altona-Ottensen ein, an der ich am 2. März 1929 die Reifeprüfung bestand. Ich widmete mich zunächst dem Studium der Naturwissenschaften, um aber nach dem vierten Semester ganz dem Chemiestudium obzuliegen. Von S.S. 1929 bis W.S. 1930/31 besuchte ich die Universität Hamburg, S.S. 1931 und W.S. 1931/32 die Hochschule zu Innsbruck; von S.S. 1932 ab setzte ich mein Studium in Würzburg fort, wo ich am 28. April 1933 das erste, am 15. Mai 1934 das zweite Verbandsexamen ablegte. Von diesem Zeitpunkte ab bin ich als Hilfskraft am chemischen Institut beschäftigt. Gleichzeitig begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. B. Emmert vorliegende Arbeit, die ich im März 1936 abschloß.

Vorliegende Arbeit wurde am chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. B. Emmert vom Mai 1934 bis März 1936 ausgeführt.

Ich komme an dieser Stelle gern der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer für seine Ratschläge und Anregungen, sowie auch Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Dimroth für das mir erwiesene Vertrauen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.